

# Résultats des expérimentaux à l'échelle de la cellule

---

Le chapitre 3 présente les principaux résultats expérimentaux visant, d'une part, la compréhension du phénomène de l'emballement thermique dans les batteries Li-ion neuves ou vieilles et, d'autre part, la calibration du modèle développé à IFPEN à l'échelle de la cellule. Ces travaux expérimentaux ont été réalisés selon l'approche décrite dans le chapitre 2.

Les deux premières parties de ce chapitre sont consacrées respectivement à la caractérisation électrochimique de l'état initial de l'ensemble des cellules testées et au vieillissement des trois technologies étudiées.

Les résultats des essais abusifs à l'échelle de la cellule, réalisés à la plateforme STEEVE Sécurité de l'INERIS, sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre. Ces essais abusifs permettent dans un premier temps de calibrer le modèle chimique de l'emballement thermique, et dans un second temps de le valider.

# 1 Caractérisation initiale des cellules

L'état initial des cellules doit être caractérisé avant le démarrage du vieillissement et la réalisation des essais abusifs. Les propriétés électriques (capacité, résistance) de l'ensemble des cellules étudiées (A123s, LifeBatt, PurePower) ont ainsi été déterminées. Les résultats sont présentés dans cette section.

## 1.1 Caractérisation électrique

Le protocole présenté dans la section 2.2.b du chapitre 2 a été appliqué pour déterminer les capacités et les résistances de l'ensemble des cellules dans leur état initial. Les résultats relatifs aux tests électriques présentés ci-dessous concernent uniquement les cellules qui ont été exploitées au cours de la thèse. En effet, le lot des cellules dédiées aux travaux de la thèse (cf. Tableau 2.3) a été caractérisé au fur et à mesure de l'avancement des essais expérimentaux.

### 1.1.1 Distribution des capacités initiales des cellules

Toutes les cellules testées (A123s, LifeBatt, PurePower) appartiennent respectivement au même lot de fabrication. Dans le Tableau 3.1, chaque cellule est classée en fonction de son fabricant, de son numéro de lot, et de sa date de réception. Contrairement aux cellules A123s et PurePower, les cellules LifeBatt sont plus anciennes ; elles ont été réceptionnées à IFPEN avant le démarrage de la thèse. L'état initial des cellules LifeBatt tel qu'il est caractérisé dans cette étude ne reflète donc pas leur état à la réception. Toutefois, après leur réception, les cellules LifeBatt ont été stockées dans une chambre froide à une température de 5°C. L'état initial des cellules testées, caractérisé par leur capacité initiale, est donné pour chaque technologie dans les figures suivantes.

Tableau 3.1. Technologie, numéro de lot et date de réception des cellules testées

Technologie	Fabricants	Lot	Date de réception
A123s (2,3 Ah)	A123s	ANR26650M1A	05/2013
LifeBatt (15 Ah)	LifeBatt	4BFE100525	06/2010
PurePower (30 Ah)	Xinchi Photoelec	-	01/2015

La Figure 3.1. montre la distribution des capacités initiales des cellules A123s (2,3 Ah). A présent 47 cellules du lot des A123s ont été caractérisées. On constate clairement que la capacité de toutes les cellules est largement supérieure à la capacité indiquée par le fournisseur (trait rouge). La moyenne des capacités initiales est de 2,49 Ah, avec un écart type de 41,6 mAh. La différence entre les capacités maximale et minimale dans ce lot de cellules est de 171 mAh, soit un écart de 7 %. Les capacités initiales des cellules A123s dépassent de 4 à 11 % la capacité indiquée par le fournisseur.

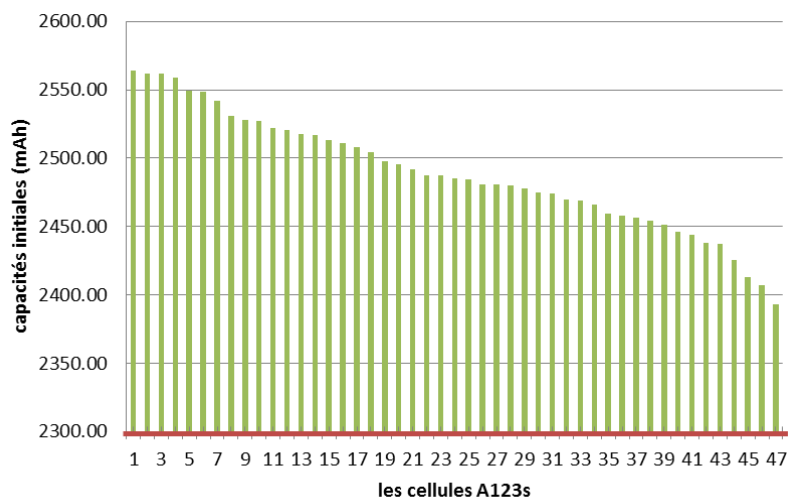


Figure 3.1. Distribution des capacités initiales des cellules A123

Le lot des cellules LifeBatt testées date de 2010. Bien que ces cellules aient été stockées dans une chambre froide, une perte de capacité moyenne de 4 % par rapport à la capacité moyenne mesurée à la réception ( $Q_{\text{moy},0} = 15,1 \text{ Ah}$ ) a été observée. La distribution des capacités des cellules LifeBatt (15 Ah) déterminées est représentée dans la Figure 3.2. A présent 55 cellules du lot des LifeBatt ont été caractérisées. On constate que la capacité de toutes les cellules est inférieure à la capacité indiquée par le fournisseur (trait rouge) et à la capacité moyenne mesurée à la réception de ce lot (trait noir). La moyenne des capacités est de 14,47 Ah, avec un écart type de 0,185 Ah. Ces observations sur l'état des cellules LifeBatt devront être prises en compte lors de l'étude de leur vieillissement.

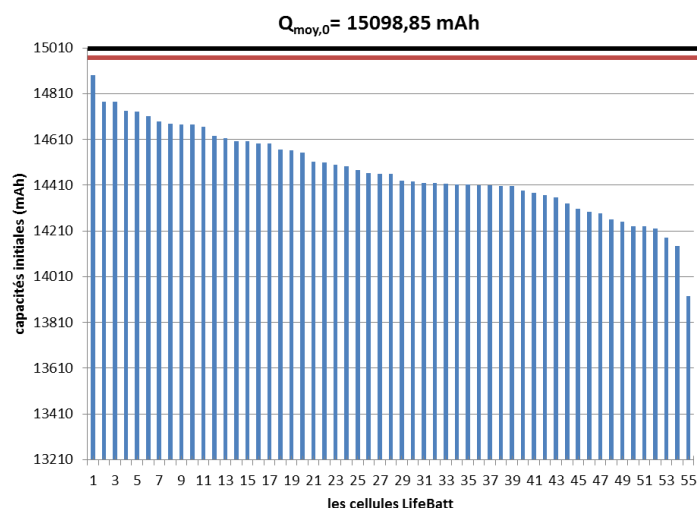


Figure 3.2. Distribution des capacités initiales des cellules LifeBatt

La distribution des capacités initiales des cellules PurePower est présentée à son tour dans la Figure 3.3. A présent 27 cellules du lot des PurePower ont été caractérisées. Avec une moyenne de 28,85 Ah et un écart type de 1,2 Ah, on constate que la majorité des cellules possède une capacité inférieure à celle indiquée par le fournisseur (30 Ah) avec un écart de 4,9 Ah entre les capacités maximale et minimale relevées, soit une différence de 16 %.

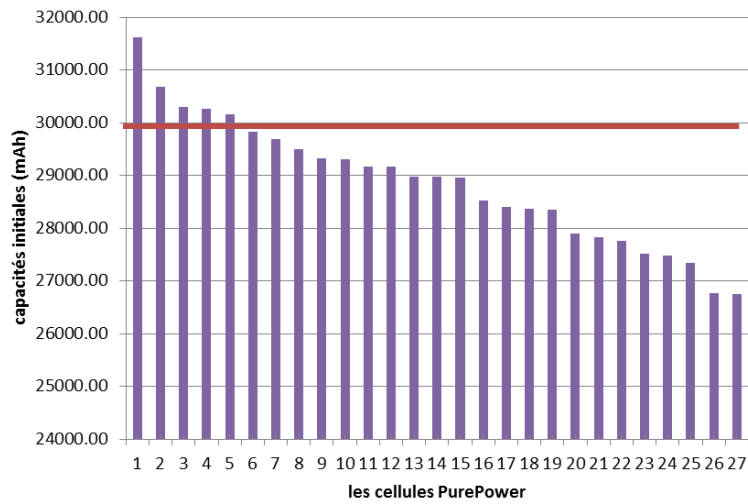


Figure 3.3. Distribution des capacités initiales des cellules PurePower

### 1.1.2 Détermination de la résistance des cellules

Les résistances moyennes mesurées à l'état initial des cellules pour chaque technologie sont présentées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Résistances moyennes à l'état initial des cellules

Technologies	A123s (2,3 Ah)	LifeBatt (15 Ah)	PurePower (30 Ah)
Résistance moyenne calculée (mΩ)	7	5	2

## 2 Vieillissement calendaire des cellules

Les conditions du vieillissement calendaire retenues dans le cadre de ce travail ont été précisées dans le chapitre 2 : température de consigne de 60°C et niveau de SOC de 100 %.

A partir du bilan du nombre de cellules dédiées aux différents travaux expérimentaux de la thèse (cf. tableau 2.3 du chapitre 2), le nombre possible de cellules à vieillir pour atteindre les 2 niveaux de vieillissement désirés (10 % et 30 %) a été déterminé. En outre, des cellules supplémentaires ont été vieilles afin d'anticiper la réalisation d'essais de reproductibilité supplémentaires. Le bilan total du nombre de cellules vieilles par technologie est présenté dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Nombre de cellules vieilles par technologie et niveau de vieillissement

technologies	Cellules vieilles à 10 % de perte de capacité	Cellules vieilles à 30 % de perte de capacité	Total des cellules devant être vieilles	Total des cellules vieilles durant la thèse
A123s (2,3 Ah)	18	18	36	40
LifeBatt (15 Ah)	18	18	36	48
PurePower (20 Ah)	10	10	20	23

Le Tableau 3.3 reflète le nombre important de cellules sélectionnées pour le vieillissement, en particulier pour les technologies A123s et LifeBatt. Des mesures de sécurité ont donc été prises afin d'éviter le risque de court-circuit entre les cellules lors du vieillissement dans l'étuve. L'isolement des cellules entre elles a été assuré par des supports en acrylonitrile butadiène styrène (ABS) confectionnés avec une imprimante 3D mise à notre disposition à IFPEN. Ces supports destinés aux cellules cylindriques A123s et LifeBatt sont présentés dans la Figure 3.4. Deux étuves fonctionnant à 60°C ont été calibrées, l'une pour le vieillissement des cellules A123s et LifeBatt, l'autre pour celui des cellules PurePower. Des étagères de rangement ont été utilisées comme support de stockage des cellules PurePower (cf. Figure 3.5). Une cellule a été disposée dans chaque étagère afin de les isoler et d'optimiser l'espace de stockage.

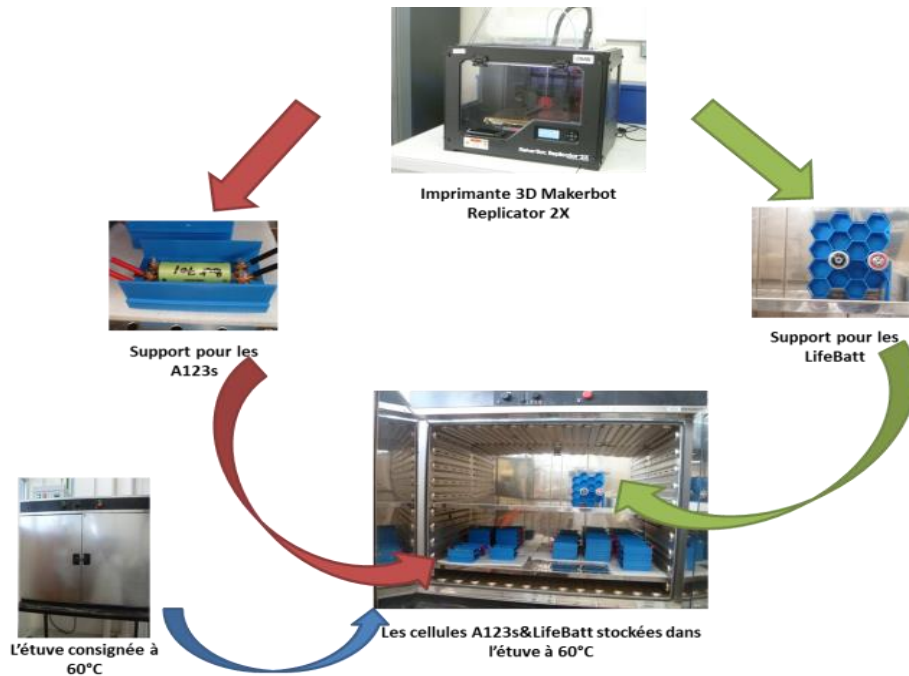


Figure 3.4. Supports et stockage des cellules A123s & LifeBatt



Figure 3.5. Support et stockage des cellules PurePower

Le Tableau 3.4 résume les différentes dates de lancement du vieillissement des 3 technologies de cellule. Le vieillissement des cellules A123s et LifeBatt a démarré entre la fin décembre 2014 et les 3 premiers mois de l'année 2015 tandis que le vieillissement des cellules PurePower a été lancé entre le mois de juin et juillet de l'année 2015. Cet espacement dans le temps nous a permis d'optimiser les contrôles périodiques dédiés à la caractérisation des 2 niveaux de vieillissement à atteindre, i.e. 10 % et 30 %.

Tableau 3.4 : Date de lancement du vieillissement des 3 technologies de cellule

Technologies	Séries	Nombre de cellules	Date de démarrage du vieillissement
A123s (2,3 Ah)	1	26	18/12/2014
	2	8	16/01/2015
	3	6	28/01/2015
LifeBatt (15 Ah)	1	8	19/01/2015
	2	11	18/02/2015
	3	10	26/02/2015
	4	16	10/03/2015
	5	3	30/03/2015
PurePower (30 Ah)	1	11	08/06/2015
	2	12	10/07/2015

D'après les données du projet Simcal [DEL13], pour les conditions de vieillissement calendaire de notre étude, 2 mois et 9 mois et demi en moyenne sont nécessaires pour atteindre respectivement 10 % et 30 % de perte de capacité pour la technologie A123s alors que pour la technologie LifeBatt, 1 mois et 12 mois en moyenne sont nécessaires. Les cellules PurePower n'ayant pas fait l'objet d'études précédentes, des contrôles périodiques plus fréquents ont donc été réalisés pour identifier les deux niveaux de vieillissement. Les résultats issus du vieillissement des 3 technologies de cellule sont exposés ci-après.

## 2.1 Vieillissement calendaire des cellules A123s

Les résultats du vieillissement des cellules A123s issus des contrôles électriques périodiques (CU) sont présentés dans la Figure 3.6 pour chacune des 3 séries de cellules A123s. Cette figure montre le pourcentage de perte de capacité des cellules en fonction de la durée du vieillissement.

En se basant sur les données Simcal [DEL13], les premiers contrôles ont été réalisés après 50 jours de vieillissement calendaire et les deuxièmes contrôles après  $100 \pm 5$  jours. Ces 2 premiers contrôles ont permis de déterminer le 1<sup>er</sup> objectif de perte de capacité initiale à  $10 \% \pm 3 \%$  qui a été atteint après 75 jours en moyenne. Etant donné que la perte de capacité de l'ordre de 30 % a été estimée dans le projet Simcal à 284 jours en moyenne, des contrôles plus fréquents ont été réalisés à partir de 200 jours de vieillissement. Le 2<sup>ème</sup> objectif à  $30 \% \pm 3 \%$  de perte de capacité a été atteint en moyenne autour de 340 jours de vieillissement calendaire des cellules, ce qui montre que les résultats de notre étude sont assez proche à ceux du projet Simcal pour les cellules A123s [DEL13].

La Figure 3.6 montre clairement que le vieillissement des cellules A123s se divise en 2 périodes. La première période ( $100 \pm 5$  jours) se distingue avec une dispersion faible des valeurs de perte de capacité (de l'ordre de  $\pm 2\%$ ), et une cinétique relativement rapide alors que la deuxième période (au-delà de  $100 \pm 5$  jours) se caractérise par une dispersion beaucoup plus importante des valeurs.

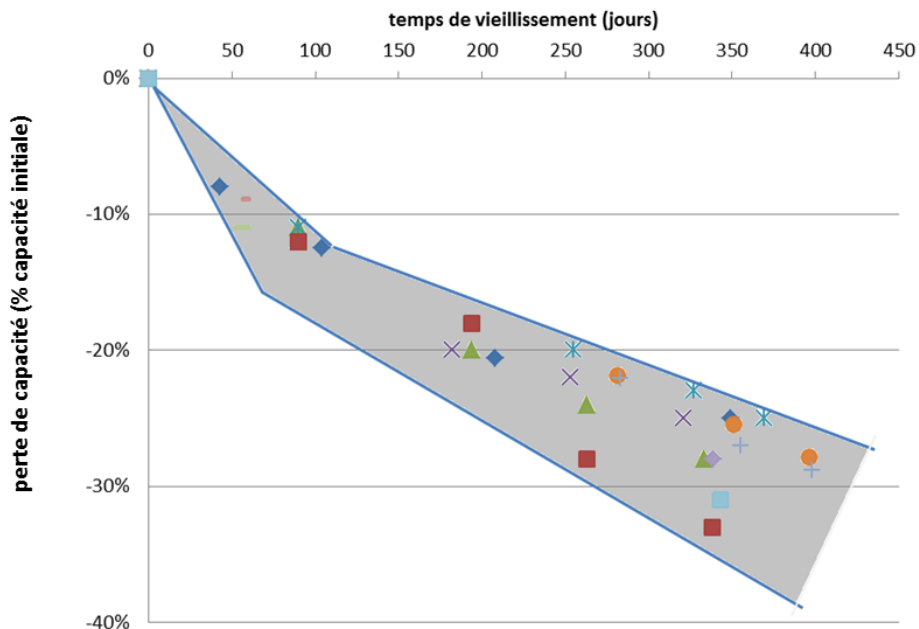


Figure 3.6. Vieillissement des cellules A123s

## 2.2 Vieillissement des cellules LifeBatt

Les résultats du vieillissement des cellules LifeBatt issus des contrôles périodiques (CU) effectués sur un échantillon de cellules LifeBatt légèrement vieilles (par leur stockage) sont présentés dans la Figure 3.7 pour chacune des 5 séries de lancement du vieillissement.

En se basant sur les données Simcal [DEL13], le 1<sup>er</sup> contrôle a été réalisé après 34 jours de vieillissement calendaire et n'a montré une perte de capacité que de 4 %. Un 2<sup>ème</sup> contrôle après  $50 \pm 5$  jours de vieillissement a permis de déterminer le 1<sup>er</sup> objectif de perte de capacité initiale à  $10 \% \pm 3 \%$ . Les contrôles suivants ont été réalisés après  $100 \pm 15$  jours de vieillissement. Pour les cellules LifeBatt, le 2<sup>ème</sup> objectif de perte de capacité fixé à  $30 \% - 3 \%$  a été atteint à partir de 170 jours en moyenne. La perte de capacité des cellules ayant subi un seul contrôle autour de 280 jours environ est également de  $30 \% \pm 3 \%$  de perte de capacité, ce qui indique que la cinétique de vieillissement après 170 jours en moyenne est moins rapide.

La Figure 3.7 montre que le vieillissement des cellules LifeBatt ne subit pas de changement de pente, contrairement à celui des cellules A123s. Une dispersion moins importante des points est également observée. La cinétique de vieillissement des cellules LifeBatt est plus rapide que celle des cellules A123s contrairement aux observations du projet Simcal. Cependant, comme mentionné précédemment, les cellules LifeBatt utilisées dans le cadre de notre étude ont subi au préalable une perte de capacité durant leur stockage. Cette perte a été estimée à 4 % en moyenne par rapport à la capacité mesurée lors de l'achat de ces cellules.



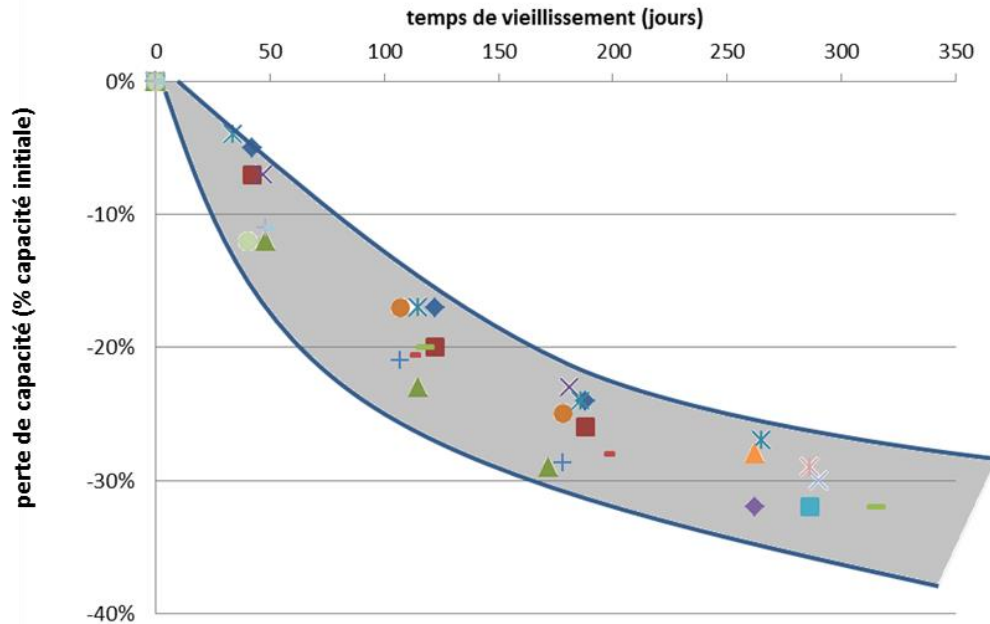


Figure 3.7. Vieillissement des cellules LifeBatt

### 2.3 Vieillissement des cellules PurePower

Dans notre étude, les cellules PurePower à vieillir ont été divisées en 2 groupes ; le 1<sup>er</sup> était destiné à atteindre 10 % de perte de capacité et le 2<sup>ème</sup> 30 % de perte de capacité (cf. Tableau 3.4). Contrairement aux 2 technologies précédentes, les cellules PurePower ont présenté des comportements très différents dans des conditions de vieillissement calendaire identiques. En effet, après 20 jours de vieillissement, un gonflement de la quasi-totalité des cellules du 1<sup>er</sup> groupe a été observé, ce gonflement étant plus ou moins important d'une cellule à l'autre. A titre d'exemple, la Figure 3.8 montre un gonflement plus important pour la cellule BAT1095 que pour la cellule BAT1096.

Le gonflement s'explique par l'augmentation de la pression au sein de la cellule en raison des réactions de dégradation qui se produisent dans ces conditions. Ceci montre que la cinétique de vieillissement des cellules PurePower est très importante dans les conditions calendaires appliquées.



Figure 3.8. État des cellules PurePower après 10 % de vieillissement calendaire à 60°C et un SOC de 100%

Le vieillissement a été aussitôt arrêté et un contrôle de la capacité de l'ensemble des cellules a été réalisé. Les données issues de ces contrôles sont présentées dans la Figure 3.9 et montrent une dispersion très importante de perte de capacité (entre 50 % et 75 %). Etant donné que le vieillissement de l'ensemble de ces cellules a été lancé le même jour et dans les mêmes conditions opératoires, une

variabilité dans la qualité de fabrication des cellules pourrait expliquer la dispersion des résultats obtenus.

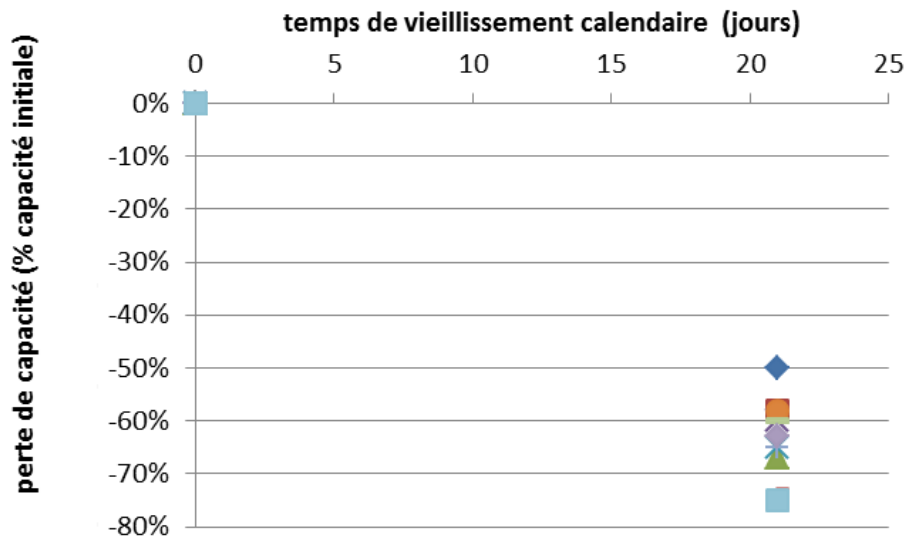


Figure 3.9. Vieillessement calendaire des cellules PurePower à 60°C et 100 % de SOC

Face au comportement de ce 1<sup>er</sup> groupe de cellules PurePower, les conditions opératoires ont été modifiées. Pour le 2<sup>ème</sup> groupe, un vieillissement calendaire à 45°C et 100 % de SOC a été appliqué. De plus, une pression de 20 kg a été appliquée sur l'ensemble des cellules afin d'éviter le gonflement observé pour les cellules du 1<sup>er</sup> groupe. Malgré ces conditions moins intensives que les précédentes, le contrôle périodique de capacité a montré un vieillissement important après seulement 10 jours. Comme le montre la Figure 3.10, la perte de capacité initiale des cellules du 2<sup>ème</sup> groupe varie entre 9 et 20 %. La dispersion des données est moins importante que pour le 1<sup>er</sup> groupe mais elle reste néanmoins notable.

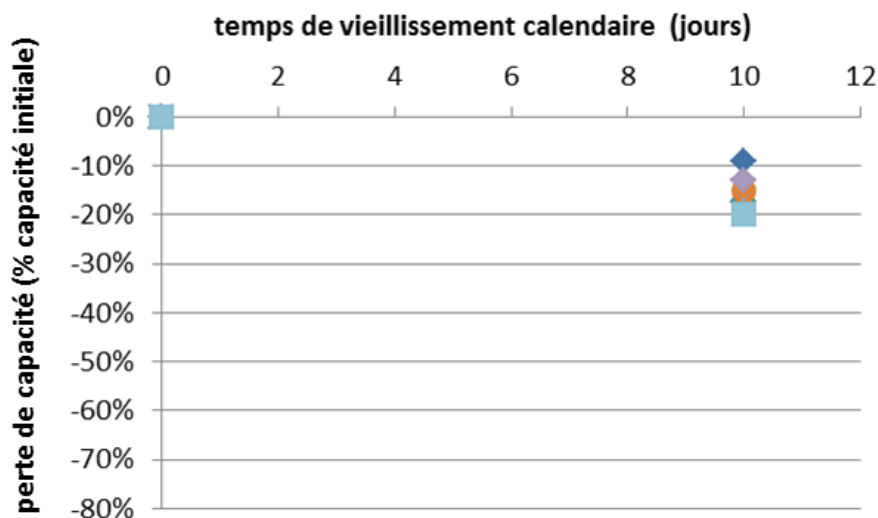


Figure 3.10. Vieillessement calendaire des cellules PurePower à 45°C et 100 % de SOC

Les 2 niveaux de vieillissement fixés dans le cadre de nos travaux ont été atteints de manière très satisfaisante pour les 2 technologies A123s et LifeBatt de chimie LFP/C. Les cellules PurePower

de chimie NMC/C ont révélé un comportement inattendu rendant difficile la caractérisation des 2 niveaux de vieillissement souhaités pour cette technologie. A ce stade, nous ne pouvons pas faire de lien direct entre la chimie des cellules et les résultats du vieillissement obtenus dans notre étude, d'autant plus que le design et le packaging des cellules sont différents : les cellules A123s et LifeBatt ont une forme cylindrique rigide tandis que la technologie PurePower est sous forme de sachet souple. Cependant, l'hypothèse de la qualité inférieure de fabrication des cellules PurePower est fortement envisagée.

## 3 Les essais abusifs dans le BTC

---

Comme il a été expliqué dans le chapitre 2, les essais thermiques abusifs ont été réalisés dans le BTC dans des conditions adiabatiques pour calibrer le sous-modèle chimique de l'emballage thermique. La première partie de cette section présente une analyse qualitative basée sur les observations et mesures réalisées avant et après les essais effectués sur les 3 technologies de cellule testées. L'analyse des résultats expérimentaux permettant d'identifier les paramètres du profil de stabilité thermique des cellules est ensuite exposée. Enfin, la dernière partie de cette section est consacrée à la comparaison des résultats d'essais avec des cellules neuves et des cellules vieillies afin d'étudier l'influence du vieillissement calendaire sur le comportement thermique des 3 technologies de cellule dans des conditions abusives.

### 3.1 Caractéristiques des cellules neuves avant et après essai

Les opérations suivantes ont été réalisées avant et après chaque essai : clichés photographiques, mesures de la masse, des dimensions et de la tension aux bornes des cellules. Plusieurs essais visant à obtenir des données sur 3 cellules de chaque technologie ont été effectués dans le BTC. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.5.

Après chaque essai, la tension relevée aux bornes des cellules était de 0 V (cf. Tableau 3.5). Une perte massique plus ou moins importante selon la technologie étudiée a été observée sur toutes les cellules testées. Cette perte massique provient majoritairement de la fuite d'électrolyte sous forme liquide et gazeuse suite à l'ouverture des cellules lors des différents essais. Les clichés photographiques de l'intérieur du BTC après essai en témoignent (cf. Figure 3.11, Figure 3.12 et Figure 3.13).

La perte de masse la plus importante a été observée pour les cellules PurePower ; à titre d'exemple, la perte de masse par rapport à la masse initiale pour la cellule BAT002 est de 28 % (cf. Tableau 3.5). L'état de la cellule après essai, illustré dans la Figure 3.13, montre clairement des ouvertures très importantes du packaging, particulièrement au niveau des soudures thermiques des deux côtés latéraux (image 5) et sur le côté supérieur (du côté des bornes, image 6), par lesquelles l'électrolyte a pu s'échapper. Ces ouvertures témoignent de la mauvaise qualité des soudures sur ces côtés. Le côté inférieur de la cellule, quant à lui, n'a pas subi de dommage (image 7). Les cellules PurePower ont provoqué plusieurs dommages au sein du BTC en raison de la condensation des gaz échappés des cellules lors des essais. Le démontage, nettoyage, séchage et remontage du BTC s'est avéré nécessaire à plusieurs reprises. La laine de verre utilisée pour l'isolation du compartiment du BTC a également été remplacée car elle était imbibée de ce condensat.

Pour la cellule LifeBatt (BAT317), la perte de masse mesurée est de 13 %. La cellule a gardé son intégrité mécanique, comme l'illustre la Figure 3.12 (image1/image4). Cependant, lors du démontage, les bornes positives et négatives des cellules LifeBatt se sont systématiquement détachées et une fuite d'électrolyte a été systématiquement observée du côté de la borne positive où se trouve l'évent (cf. Figure 3.12, image2/image3).

La cellule A123s (BAT717) a perdu quant à elle 14 % de sa masse initiale. Elle a également conservé son intégrité mécanique mais le connecteur du côté de l'électrode positive s'est systématiquement décollé de la borne lors des essais.

Ces observations montrent que le design cylindrique rigide des cellules LifeBatt et A123s est plus résistant que le design en sachet souple des cellules PurePower. La présence d'un évent dans le cas des cellules cylindriques permet aux gaz de s'échapper, ce qui abaisse la pression au sein de la cellule et évite leur gonflement, contrairement aux cellules PurePower qui ne disposent pas d'évent.

Tableau 3.5 : Caractéristiques des cellules avant et après essai dans le BTC

Caractéristiques	Avant essai			Après essai		
	Masse (g)	Dimensions (mm)	Tension (V)	Masse (g)	Dimensions (mm)	Tension (V)
BAT717 A123s (2,3 Ah)	77,58	26*65	3,77	66,33	26*66	0
BAT317 LifeBatt (15 Ah)	461,2	41*165	3,33	402,68	41*165	0
BAT002 PurePower (30 Ah)	801,79	298*170*11	4,10	575,15	285*166*59	0

Avant

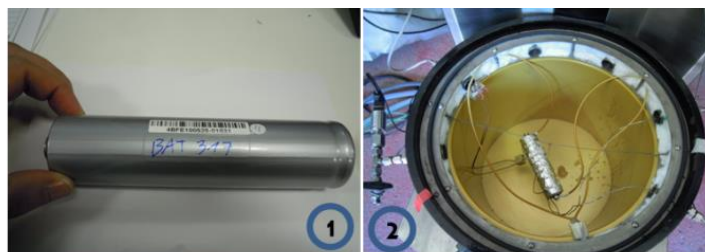


Après



Figure 3.11. Clichés photographiques avant et après essai d'une cellule A123s (BAT717)

Avant



Après

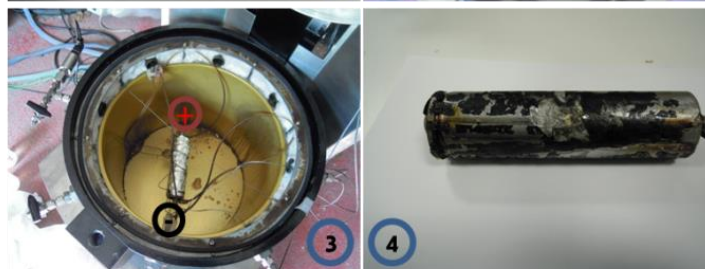


Figure 3.12. Clichés photographiques avant et après essai d'une cellule LifeBatt (BAT317)



Figure 3.13. Clichés photographiques avant et après essai d'une cellule PurePower (BAT002)

## 3.2 Analyse des résultats expérimentaux des cellules neuves

Le programme du BTC exploité dans le cadre de notre étude est le SAE Multi Ramp (cf. section §2.2.2.d du chapitre 2, figure 2.9). Rappelons brièvement son mode de fonctionnement en l'illustrant sur la Figure 3.14. Après l'étape de calibration du programme de 90 min, la température de consigne est augmentée par palier de  $5^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Chaque palier de température est maintenu pendant 30 minutes une fois que la température de surface de la cellule a atteint la température de consigne. Lorsqu'une réaction exothermique est détectée par le programme, ce qui correspond au moment où la température de surface de la cellule augmente plus vite que  $0,02^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (par exemple, à 496 min et 1078 min sur la Figure 3.14), le système de chauffe du BTC s'arrête pour laisser la cellule réagir sans contrainte supplémentaire. Dès que la vitesse de l'auto-échauffement de la cellule descend en-dessous de  $0,02^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (par exemple, à 813 min et 1408 min sur la figure 14), le système reprend en main l'échauffement par palier. Il faut noter que l'identification des pics exothermiques dépend beaucoup du seuil de sensibilité de  $0,02^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ; par exemple, après 890 min sur la figure 14, l'augmentation de température de la cellule est très proche de  $0,02^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et le pic exothermique n'aurait pas été détecté si le seuil de sensibilité avait été fixé à une valeur plus basse. Les résultats des essais menés à terme sur les 3 technologies de cellule sont présentés ci-après.

### 3.2.1 Identification des différentes réactions

L'objectif visé à travers les essais dans le BTC est d'abord l'identification des différentes réactions se produisant lors de l'emballement thermique. L'évolution en fonction du temps de la température à la surface des cellules et celle de la tension aux bornes des cellules sont représentées respectivement pour les deux technologies A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C dans la Figure 3.14 et la Figure 3.16. La Figure 3.15 et la Figure 3.17 montrent la vitesse de l'échauffement de la cellule en fonction de sa température de surface. Trois températures critiques ont ainsi été identifiées ; elles délimitent les 3 premiers stades décrivant le comportement de la cellule dans ces conditions thermiques élevées. Les températures critiques identifiées sont les suivantes :

- $T_1$  correspond à la 1<sup>ère</sup> température détectable d'auto-échauffement de la cellule. Elle marque la fin du stade 1 qui correspond à la période dite « safe » de l'essai, où aucun auto-échauffement de la cellule n'est détecté. A cette température  $T_1$  commence le stade 2 qui correspond à la réaction de décomposition de la SEI métastable. Il faut noter que la détection de cette température ( $T_1$ ) dépend, d'une part, de la précision et de la sensibilité de l'équipement et, d'autre part, du seuil de détection du programme appliqué (dans notre cas cette sensibilité de détection a été fixée à 0,02°C/min).
- $T_2$  correspond à la température où démarre la fusion du séparateur qui se déroule pendant le stade 3. On peut observer à la température  $T_2$  une réaction endothermique (cf Figure 3.14 et Figure 3.16) attendue entre 130°C et 165°C [BIE99], [ORE12], [ARO04] selon la composition du séparateur. Ce dernier perd progressivement son intégrité mécanique, ce qui engendre un contact direct entre les deux électrodes de la cellule, provoquant ainsi un court-circuit interne qui se traduit par une chute brutale de la tension de la cellule à la fin du stade 3. Il faut noter que cette réaction endothermique compte d'autres contributions qui peuvent être liées à l'évaporation du sel  $\text{LiPF}_6$ , et du solvant qui constituent l'électrolyte, ces réactions sont attendues autour de 160°C [COM16].

D'autres réactions exothermiques peuvent être identifiées théoriquement pendant le stade 2, comme la réaction entre la matière active de l'électrode négative et le solvant qui se produit dès la disparition de la couche de passivation SEI à l'interface avec l'électrolyte. Durant le stade 3, la réaction entre la matière active de l'électrode positive et le solvant pourrait aussi être observée. L'essai avec la cellule A123s BAT745 ne montre qu'une seule réaction exothermique durant le stade 2 (cf. Figure 3.14) alors que deux réactions exothermiques ont été observées avec la cellule LifeBatt BAT317 (cf. Figure 3.16). Il est difficile dans ces conditions d'attribuer à chaque pic exothermique une réaction bien identifiée sachant que les réactions au niveau de la SEI et de l'électrode négative sont intrinsèquement corrélées.

- $T_3$  correspond à la température de départ de l'emballement thermique. Cette température marque le début du stade 4 au cours duquel une accélération très rapide de la montée en température de la cellule est observée (cf. Figure 3.14 et Figure 3.16). L'évènement déclencheur principal de cette accélération provient du court-circuit interne causé par la fusion du séparateur dans le stade 3. Une réaction exothermique de décomposition de l'électrolyte se produit au cours du stade 4 qui prend fin au début de la phase de refroidissement.
- Le dernier stade (stade 5) correspond à la phase de refroidissement qui se déclenche dès que la température de la cellule dépasse 250°C. Le système de sécurité du BTC coupe l'alimentation des parois du compartiment du BTC, n'assurant plus les conditions adiabatiques. La température de la cellule continue cependant à augmenter au-delà de 250°C en fonction de la quantité de chaleur dégagée lors de l'emballement thermique. Enfin, la température de la cellule diminue rapidement jusqu'au refroidissement.

En comparant les Figure 3.14 et Figure 3.16, on peut observer que le stade 3 dure plus longtemps pour la cellule A123s BAT745 que pour la cellule LifeBatt BAT317. On observe en effet une montée lente en température, de  $T_2$  à  $T_3$ , avant le départ en emballement thermique pour la cellule A123s, alors que cette montée est brutale pour la cellule LifeBatt qui montre également un emballement thermique plus violent. La Figure 3.17 montre une 2<sup>ème</sup> réaction endothermique à la fin du stade 3, à une température de 177°C (166°C dans l'essai de reproductibilité, cf. Figure 3.18b). Cette réaction est liée au refroidissement de la cellule suite à l'ouverture de l'évent.

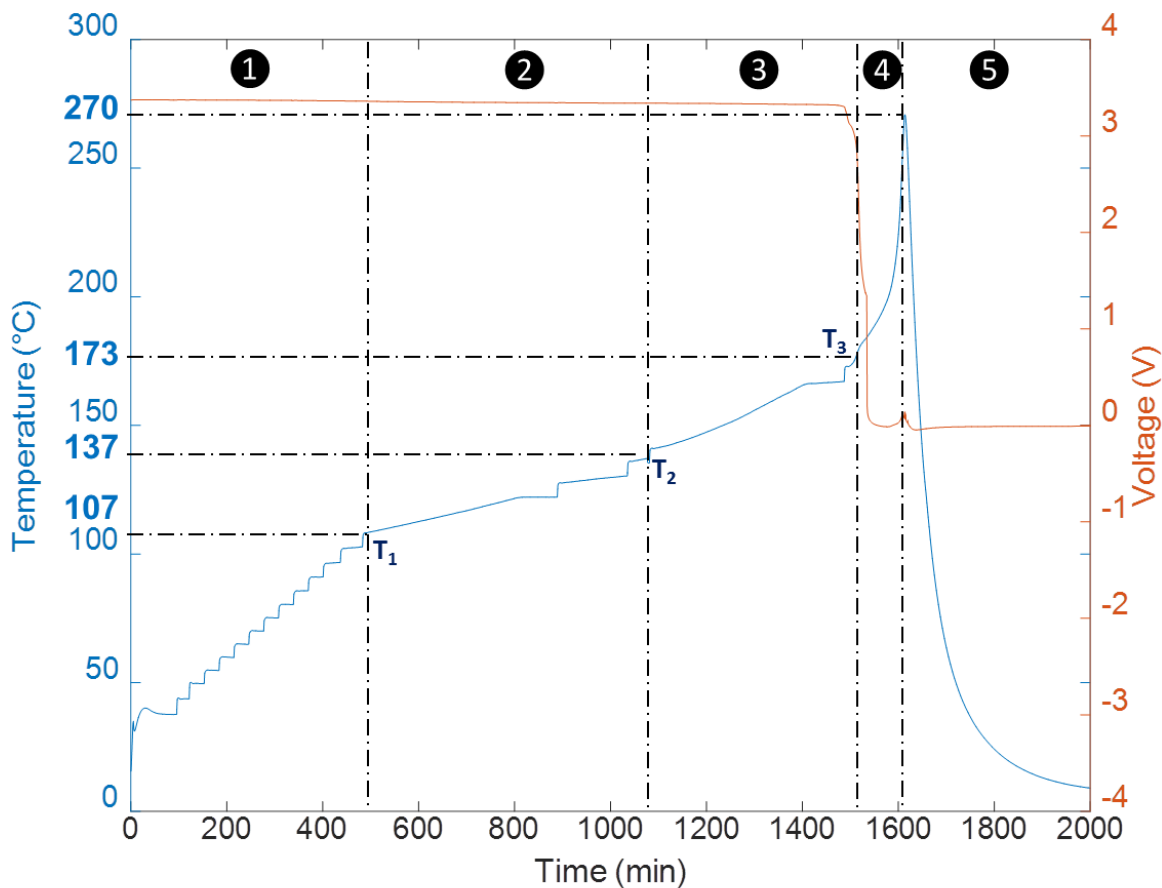


Figure 3.14. Diagramme des différents stades de l'emballage thermique d'une cellule neuve A123s (BAT745)

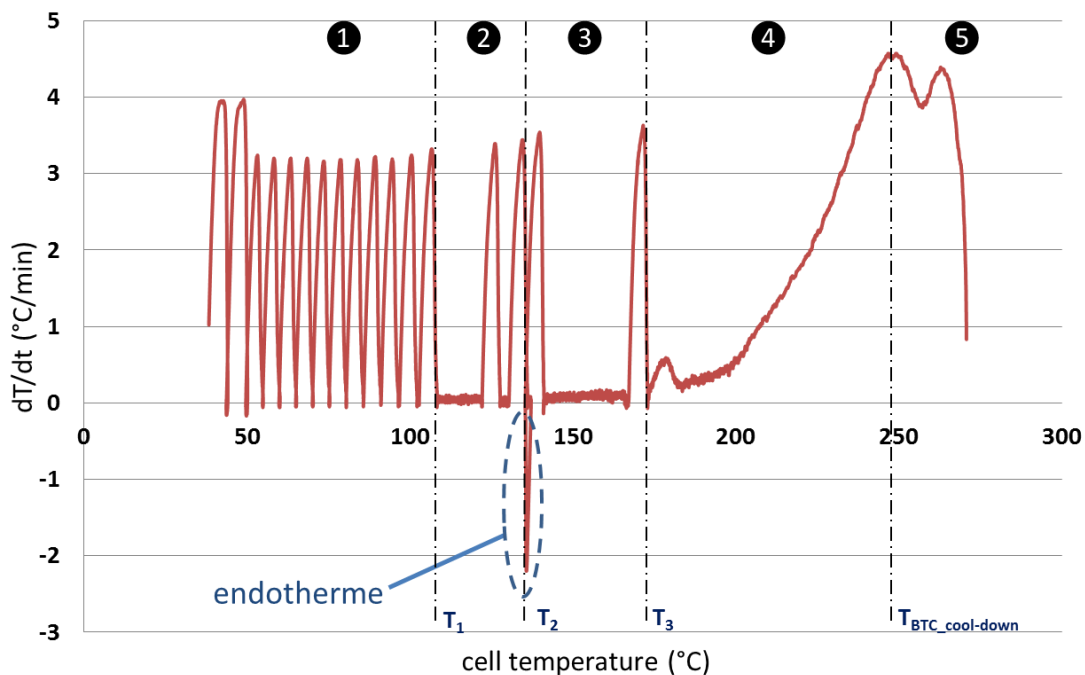


Figure 3.15.  $dT/dt$  en fonction de  $T$  et diagramme des différents stades de l'emballage thermique de la cellule A123s neuve (BAT745)



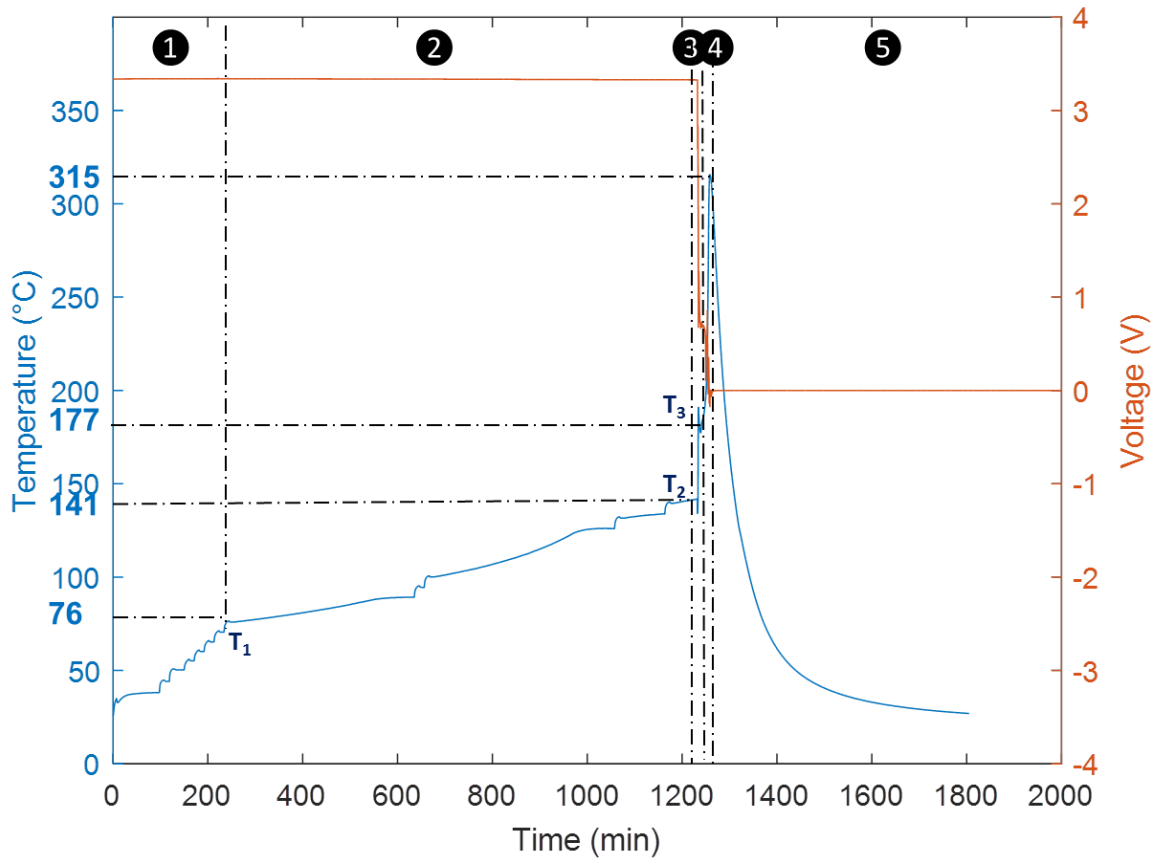


Figure 3.16. Diagramme des différents stades de l'emballage thermique d'une cellule neuve LifeBatt (BAT317)

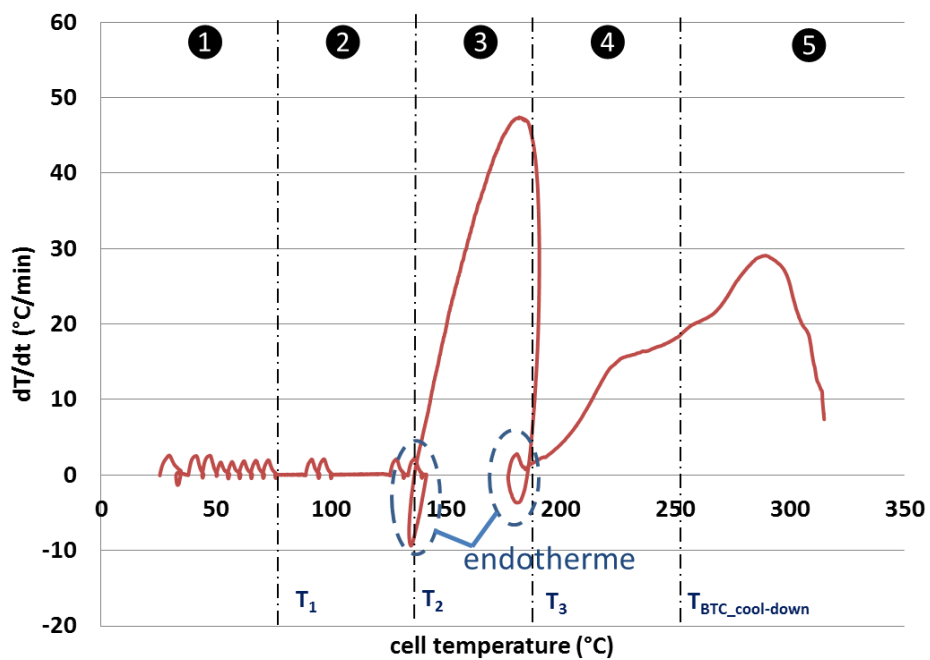


Figure 3.17.  $dT/dt$  en fonction de  $T$  et diagramme des différents stades de l'emballage thermique de la cellule neuve LifeBatt (BAT317)

### 3.2.2 Analyse des résultats des essais de reproductibilité

Deux essais de reproductibilité ont été effectués pour chacune des 2 technologies (A123s et LifeBatt) de la chimie LFP/C (cf. Figure 3.18). Les températures critiques  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  sont déterminées comme précédemment, à savoir :  $T_1$  est donnée par le premier pic exothermique de la courbe d'évolution de la température de la cellule en fonction du temps,  $T_2$  est donnée par le premier pic endothermique mis en évidence dans la courbe donnant la vitesse de chauffe  $dT/dt$  en fonction de la température de surface de la cellule, et  $T_3$  est donnée par le début de la chute de tension de la cellule au moment du contact entre les électrodes positive et négative. Les courbes montrant la vitesse de chauffe et la tension de la cellule ne sont pas présentées pour ne pas allonger ce manuscrit inutilement.

Des différences sur les températures critiques  $T_i$ , sur les temps  $t_i$  nécessaires pour les atteindre, et sur la durée de chaque stade du diagramme du comportement thermique des cellules ont été constatées. Les températures critiques  $T_2$  et  $T_3$  sont proches pour les cellules A123s d'après le Tableau 3.6 mais ce tableau et la Figure 3.18a montrent que les températures critiques  $T_1$  et les temps critiques  $t_1$  diffèrent beaucoup : dans le cas de la BAT719 le premier pic exothermique ( $T_1$ ) s'est produit à une température assez basse, à 52°C, alors qu'il a été détecté à 80°C et 107°C pour les deux autres cellules A123s. La cellule BAT719 s'est également distinguée par une quantité de chaleur dégagée beaucoup plus importante lors de l'emballement thermique qui s'est traduit par une température maximum dépassant 350°C et par une vitesse d'auto-échauffement extrêmement rapide (60°C/min, cf. Tableau 3.6). Cette vitesse est beaucoup plus faible pour les deux autres cellules A123s (BAT745 et BAT717).

Les essais de reproductibilité avec les cellules LifeBatt présentés dans la Figure 3.18b montrent aussi des différences sur les températures critiques, notamment pour les températures  $T_1$ . Nous avons également constaté des différences sur la réactivité des cellules : la cellule BAT372 a été la plus réactive. Même si seulement 2 pics exothermiques ont été détectés lors de l'essai, la vitesse d'auto-échauffement a atteint 67°C/min lors de son emballement thermique. On peut enfin noter un démarrage très rapide de l'emballement thermique des cellules LifeBatt après la fusion du séparateur, avec une différence entre les temps  $t_2$  et  $t_3$  d'une vingtaine de minutes contre environ 200 à 400 minutes pour les cellules A123s.

Tableau 3.6 : Paramètres mesurés lors de l'emballement thermique des cellules neuves A123s et LifeBatt

Technologies		$T_1$ (°C)	$t_1$ (min)	$T_2$ (°C)	$t_2$ (min)	$T_3$ (°C)	$t_3$ (min)	$T_{max}$ (°C)	$dT/dt_{max}$ (°C/min)
A123s	BAT745	107	486	137	1081	171	1502	270	4,5
	BAT717	80	352	137	1444	180	1890	253	2
	BAT719	52	160	139	1412	163	1634	365	60
LifeBatt	BAT317	75	247	142	1232	177	1240	315	46
	BAT388	91	407	150	1380	166	1398	337	35
	BAT372	106	355	156	882	157	916	365	67

Face à ces différences de température plus au moins importantes, les valeurs moyennes des températures critiques des technologies A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C ont été calculées et présentées dans le Tableau 3.7. Il faut noter que compte-tenu de la dispersion de certaines valeurs  $T_i$  et  $t_i$ , certaines valeurs moyennes sont à prendre avec circonspection. Les températures  $T_{1,moyenne}$  calculées concordent bien avec la plage de température déterminée dans la littérature pour la réaction exothermique de décomposition de la SEI [SPO03]. Quant aux températures  $T_{2,moyenne}$ , elles correspondent aux températures de fusion du séparateur, de l'évaporation du sel et du solvant de l'électrolyte disponibles dans la littérature [BIE99], [ORE12], [ARO04]. Nous constatons également que la température de démarrage de l'emballement thermique des cellules A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C sont très proches mais avec un démarrage beaucoup plus rapide de l'emballement pour les cellules LifeBatt après la fusion du séparateur, qui est marqué par un court-circuit.

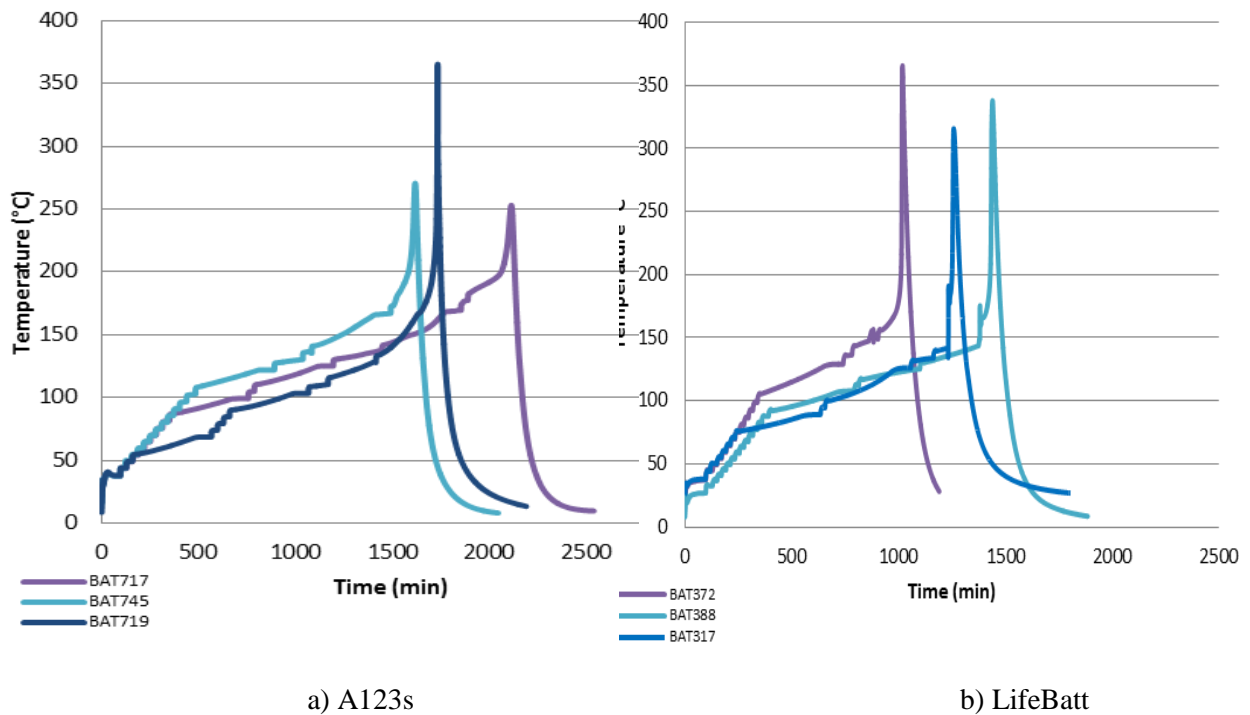


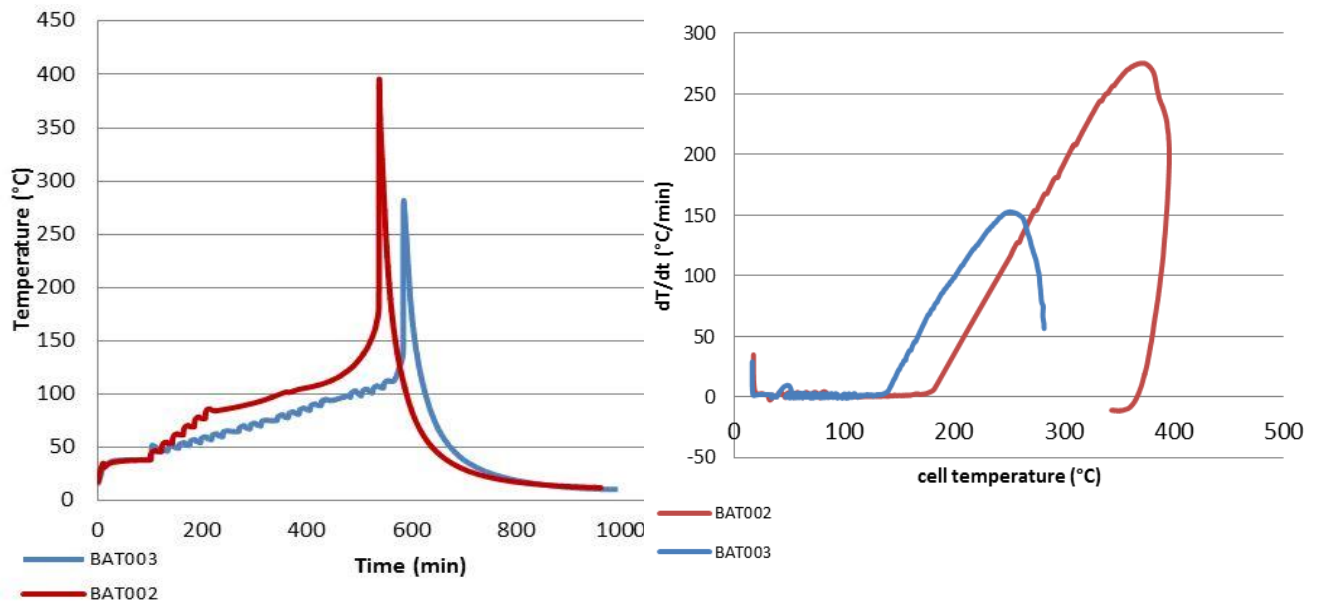
Figure 3.18. Essais de reproductibilité dans le BTC a) cellules A123s b) cellules LifeBatt

Tableau 3.7 : Températures critiques moyennes des cellules neuves A123s et LifeBatt

Technologies	$T_{1,moyenne}$	$t_{1,moyenne}$	$T_{2,moyenne}$	$t_{2,moyenne}$	$T_{3,moyenne}$	$t_{3,moyenne}$
A123s	79,7	333	137,7	1312	171,3	1675
LifeBatt	90,7	336	149,3	1165	166,7	1185

### 3.2.3 Analyse des résultats des cellules PurePower

Les résultats obtenus sur les cellules PurePower de chimie NMC/C montrent clairement un comportement différent de celui des 2 technologies précédentes lors des essais dans le BTC, les cellules PurePower montrant une réactivité bien supérieure. Seulement deux essais sur des cellules neuves ont été concluants ; leurs résultats sont présentés dans la Figure 3.19. Pour la cellule BAT002, un seul pic exothermique a été détecté à 82°C menant vers 100°C à un départ en emballement très rapide avec une vitesse d'auto-échauffement de 270°C/min vers 350°C (Figure 3.19b) ; la température de surface de la cellule a dépassé 380°C dans ce cas. Lors de l'essai avec la cellule BAT003, un seul pic exothermique a été détecté vers 120°C menant immédiatement à l'emballement de la cellule, la vitesse d'auto-échauffement de la cellule atteignant 150°C/min vers 240°C. Aucune réaction endothermique n'a été observée lors des essais sur les cellules PurePower. En raison de l'intégrité mécanique réduite de ces cellules en sachet (cf. Figure 3.13) par rapport à celle du format cylindrique des cellules A123s et LifeBatt, ces observations ne peuvent pas être corrélées à la chimie NMC/C. La comparaison du comportement thermique des deux chimies étudiées LFP/F et NMC/C ne peut donc pas être établie.



a) Evolution de la température de surface des cellules en fonction du temps

b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

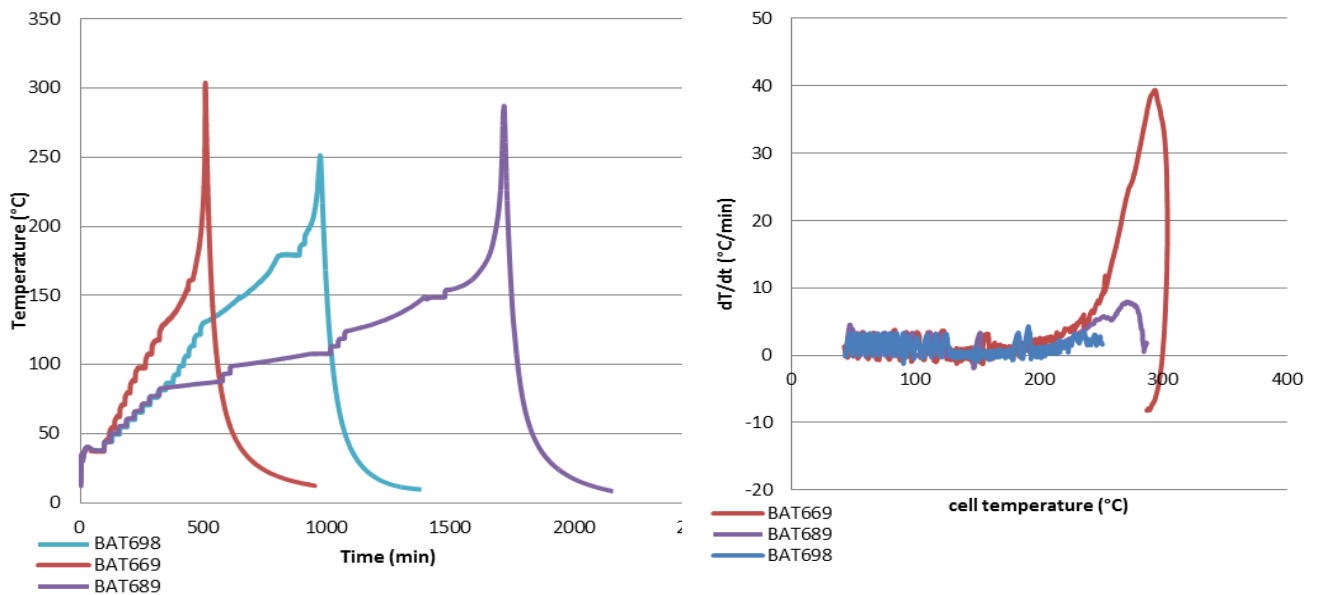
Figure 3.19. Essais réalisés dans le BTC sur deux cellules neuves PurePower de chimie NMC/C

### 3.3 Influence du vieillissement calendaire sur l'emballage thermique

Afin d'étudier l'impact du vieillissement sur l'emballage thermique des cellules, des essais sur des cellules préalablement vieilles (vieillissement calendaire) ont été effectués dans le BTC en appliquant le même protocole expérimental que celui utilisé pour les cellules neuves. Les cellules de chaque technologie aux deux niveaux de vieillissement (10 % et 30 % de perte de capacité) ont été testées. Les résultats sont présentés ci-après.

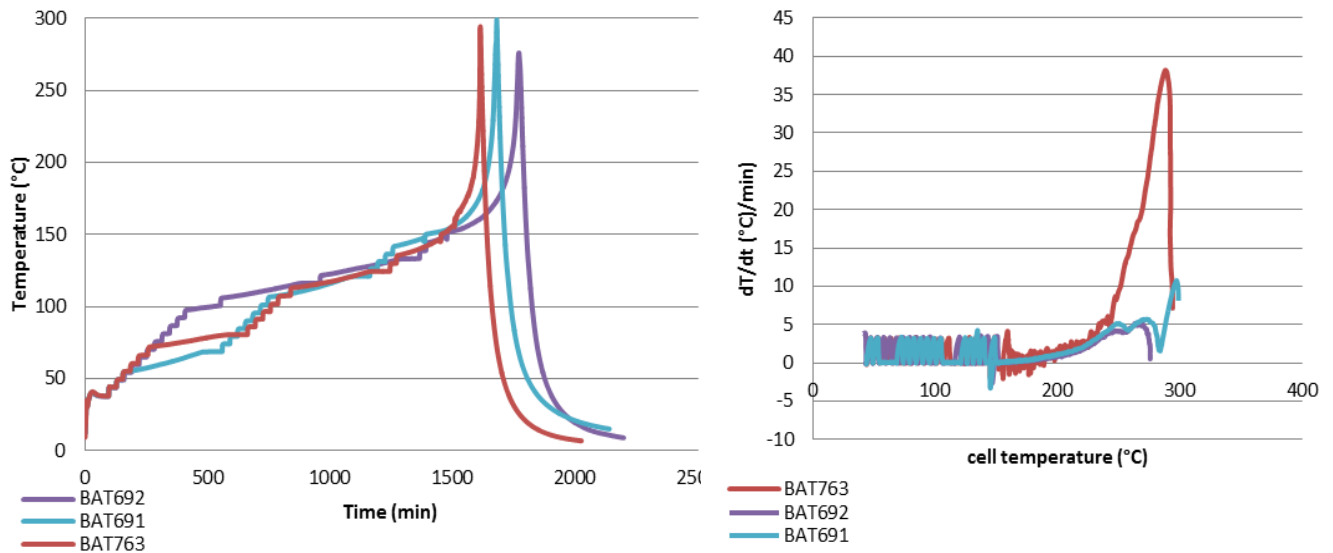
#### 3.3.1 Analyse des résultats d'essais des cellules A123s

Trois essais dans le BTC ont été effectués sur des cellules A123s vieilles à 10 % et à 30 % de perte de capacité. Les évolutions de la température de surface de ces cellules et de leur vitesse de chauffe sont présentées respectivement dans les Figure 3.20 et Figure 3.21. Un dysfonctionnement au niveau des paliers de chauffe a été relevé pour les cellules BAT669 et BAT698, ce qui explique la non-reproductibilité des résultats mis en évidence dans la Figure 3.20 sur les cellules A123s vieilles à 10 %. Seuls les résultats sur la cellule BAT689 sont donc exploités dans cette étude. Les essais sur les cellules A123s vieilles à 30 % sont par contre assez reproductibles.



a) Evolution de la température de surface des cellules      b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

Figure 3.20. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules A123s vieilles à 10 % de perte de capacité



a) Evolution de la température de surface des cellules

b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

Figure 3.21. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules A123s vieilles à 30 % de perte de capacité

Les différentes températures critiques  $T_1$ , ainsi que les temps  $t_1$  nécessaires pour les atteindre, ont été identifiés à partir de ces résultats. Leurs valeurs moyennes sont rapportées dans le Tableau 3.8 qui montre clairement que la température  $T_1$  liée à la 1<sup>ère</sup> réaction exothermique détectée est plus élevée pour les cellules vieilles que pour les cellules neuves. Ceci s'explique par la croissance de la SEI au cours du vieillissement calendaire des cellules, et les limitations diffusionnelles qu'elle peut engendrer. La température  $T_2$  est également un peu plus élevée pour les cellules vieilles, sachant que cette température peut être liée à différents phénomènes endothermiques y compris la fusion du séparateur. Il est donc difficile d'annoncer une explication plausible, d'autant plus qu'on ne connaît pas la nature chimique exacte du séparateur dans nos cellules. En revanche, on s'est intéressé aux recherches effectuées en termes d'impact du vieillissement calendaire sur le comportement du séparateur dans les batteries Li-ion. A ce jour aucune contribution n'a révélé un changement dans les propriétés thermiques des séparateurs. Les seules observations retenues concernent en particulier l'aspect mécanique. En effet, il a été reporté que le séparateur subit une perte dans son intégrité mécanique dans des conditions de stockage à 55°C pendant 4 semaines [LOV11]. D'autres travaux ont montré que le séparateur devient collant et change de coloration après vieillissement des cellules à 55°C pendant 40 semaines [ABR05]. Des dépôts de matières actives au niveau des pores des séparateurs ont été également observés à l'échelle microscopique [ABR05]. Enfin, il serait intéressant d'identifier la nature exacte du séparateur dans nos cellules, ensuite des essais post mortem sur nos cellules vieilles apporteront plus de détails sur le comportement thermique du séparateur dans ces conditions de vieillissement. La température  $T_3$  est quant à elle plus basse. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer également cette différence. D'une part, les cellules ont dû dégager plus de chaleur que dans le cas des cellules neuves. Et d'autre part, le vieillissement du séparateur, et la baisse de son intégrité mécanique a probablement provoqué un micro court-circuit initiant l'emballement thermique plus rapidement.

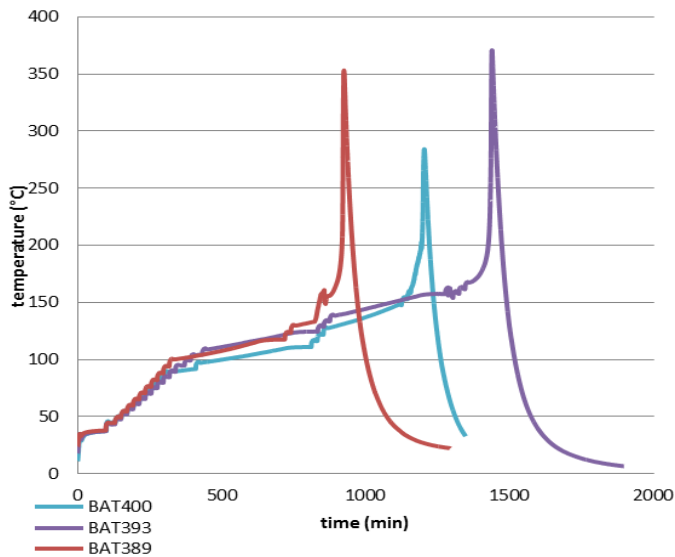
Tableau 3.8 : Températures critiques moyennes des cellules A123s neuves et vieilles (\* : valeurs non exploitables)

Technologies		cellule	T <sub>1</sub> (°C)	t <sub>1</sub> (min)	T <sub>2</sub> (°C)	t <sub>2</sub> (min)	T <sub>3</sub> (°C)	t <sub>3</sub> (min)
A123s	Neuves	moyenne	79,7	333	137,7	1312	171,3	1675
	Vieilles à 10 %	BAT689	83	327	145	1400	154	1479
		BAT669	*	*	148	*	*	*
		BAT698	*	*	144	*	*	*
		moyenne	83	327	145,7	1400	154	1479
	Vieilles à 30 %	BAT692	98	410	148	1475	151	1480
		BAT693	106	547	147	1365	150	1393
		BAT763	72	265	146	1430	151	1488
		moyenne	92	407	147	1423	150,7	1454

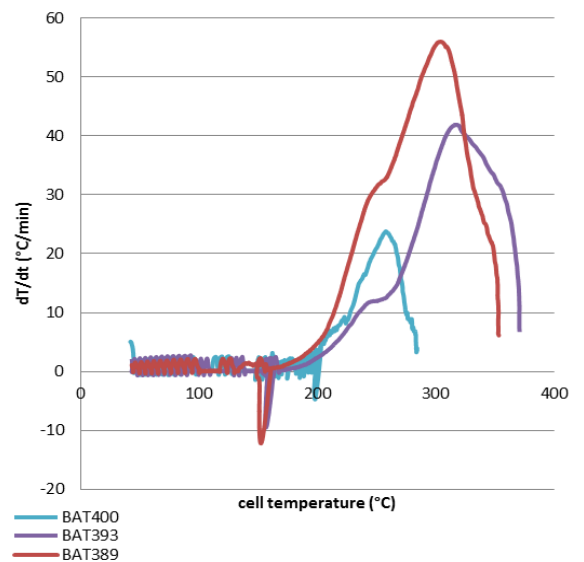
Une température plus élevée est ainsi nécessaire pour déclencher le premier auto-échauffement des cellules A123s vieilles, ce qui traduit l'étendue en température du stade 1, au contraire du stade 3, qui est nettement plus réduit pour les cellules vieilles, en particulier pour celles vieilles à 30 % de perte de capacité. L'emballement thermique se produit alors d'une façon beaucoup plus accélérée pour les cellules vieilles, comme le montre le faible écart entre les temps critiques  $t_2$  et  $t_3$  dans le Tableau 3.8.

### 3.3.2 Analyse des résultats d'essais des cellules LifeBatt

Comme pour les cellules A123s, trois essais dans le BTC ont été effectués sur les cellules LifeBatt vieilles à 10 % et à 30 % de perte de capacité. L'évolution de la température de surface de ces cellules ainsi que leur vitesse de chauffe sont présentées respectivement dans les Figure 3.22 et Figure 3.23. Une bonne reproductibilité des résultats a été observée sur les cellules LifeBatt vieilles à 10 %, alors qu'une dispersion plus importante des résultats est observée sur les cellules LifeBatt vieilles à 30 %. Malheureusement, il est difficile de trouver une explication avérée à ces différences, même si l'on peut supposer que ces différences pourraient être liées à l'état initial des cellules LifeBatt qui présentaient 4 % de perte de capacité au départ.

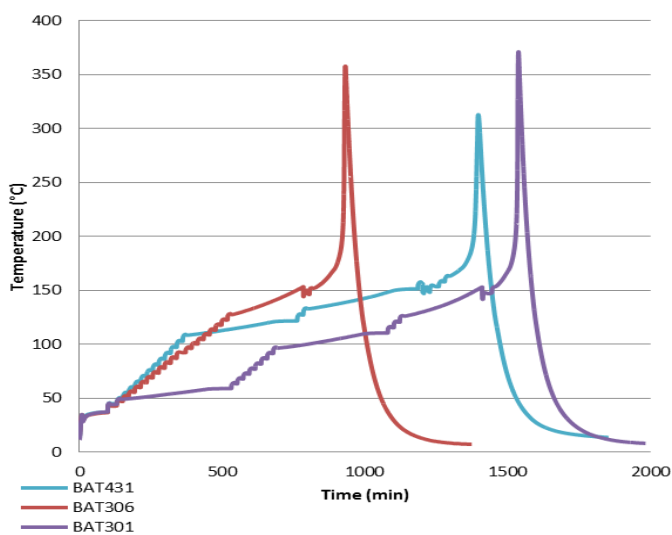


a) Evolution de la température de surface des cellules

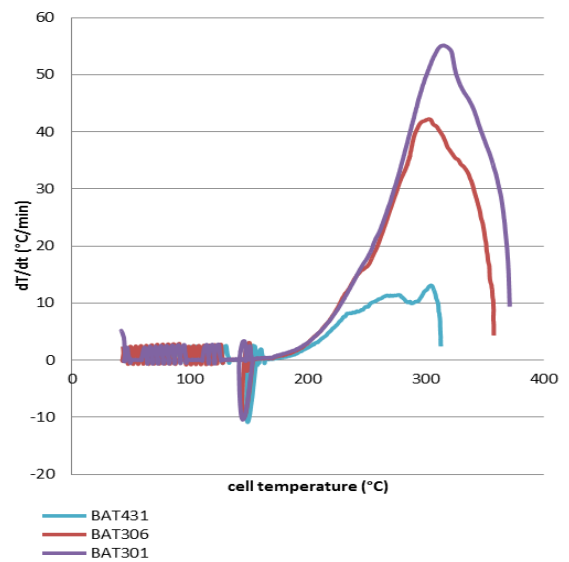


b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de de surface

Figure 3.22. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules LifeBatt vieilles à 10% de perte de capacité



a) Evolution de la température de surface des cellules



b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules

Figure 3.23. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules LifeBatt vieilles à 30% de perte de capacité

Les différentes températures et temps critiques ont été déterminés à partir de ces résultats. Les valeurs moyennes de ces grandeurs sont rapportées dans le Tableau 3.9. Comme pour les cellules A123s, la comparaison des températures critiques des cellules vieilles et des cellules neuves montre une température  $T_1$  plus élevée pour les cellules vieilles. La température  $T_2$  est également un peu plus élevée, alors que la température  $T_3$  est plus faible. Les tendances obtenues sur les cellules LifeBatt sont proches de celles observées sur les cellules A123s.

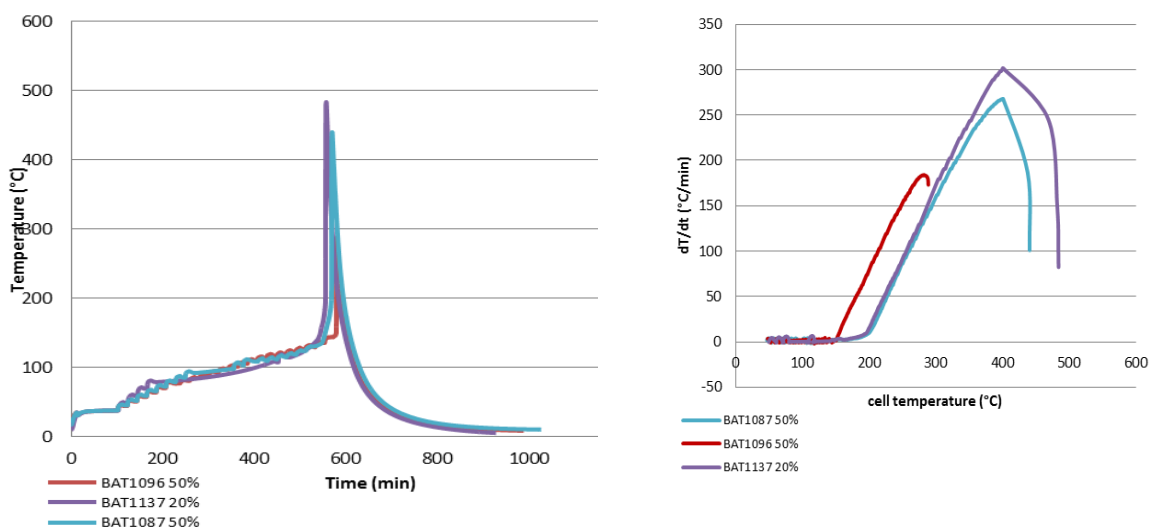


Tableau 3.9 : températures critiques moyennes des cellules LifeBatt neuves et vieilles

Technologies		cellule	T <sub>1</sub> (°C)	t <sub>1</sub> (min)	T <sub>2</sub> (°C)	t <sub>2</sub> (min)	T <sub>3</sub> (°C)	t <sub>3</sub> (min)
LifeBatt	Neuves	moyenne	90,7	336	149,3	1165	166,7	1185
	Vieilles à 10 %	BAT400	93	407	147	1124	160	1154
		BAT393	110	465	162	1293	167	1357
		BAT389	103	350	160	856	160	869
		moyenne	102	407	156,3	1091	162,3	1127
	Vieilles à 30 %	BAT431	109	390	159	1200	163	1293
		BAT306	128	520	154	780	154	809
		BAT301	97	680	155	1409	155	1450
		moyenne	111,3	530	156	1130	157,3	1184

### 3.3.3 Analyse des résultats d'essais des cellules PurePower

Comme pour les cellules neuves, le comportement thermique des cellules PurePower vieilles est clairement différent de celui observé sur les cellules A123s et LifeBatt. Les essais conduits jusqu'à la fin du test sans provoquer l'arrêt ou des dommages au niveau du BTC sont représentés dans la Figure 3.24. Les résultats de ces essais sont assez reproductibles. La réactivité élevée de ces cellules est clairement visible, avec un emballement brutal démarré en moins de 600 min et une vitesse d'auto-échauffement lors de l'emballement dépassant les 200°C/min.



a) Evolution de la température de surface des cellules

b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

Figure 3.24. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules PurePower vieilles à différents niveaux de perte de capacité

L'analyse des résultats des tests abusifs dans le BTC pour les 2 technologies A123s et LifeBatt de chimie LFP/C montre clairement que l'emballement thermique des cellules vieilles se produit à des températures plus basses que celui observé pour les batteries neuves. Les tests ont également montré que plus le niveau de vieillissement est élevé, plus les effets de l'emballement thermique sont accélérés. Ceci correspond aux observations rapportées sur des cellules LCO/C dans les travaux de Tabador et al. [TAB12]. Nous avons également observé que la température de la 1<sup>ère</sup> réaction exothermique est nettement plus élevée pour les cellules vieilles que pour les cellules neuves ; en d'autres termes, une température plus élevée est nécessaire pour provoquer le 1<sup>er</sup> auto-échauffement des cellules vieilles en calendaire. Une étude récente réalisée par Zhang et al. [ZHA16] sur des cellules LMO/C de type sachet vieilles dans des conditions proches des nôtres (55°C/100 % SOC) a donné des résultats similaires. Roder et al. [RÖD14] en revanche ont obtenu des résultats différents dans leur étude sur l'influence du vieillissement calendaire dans des conditions identiques aux nôtres (60°C/100 % SOC) mais portant sur des cellules constituées d'une combinaison LMO/NMC à l'électrode positive, et de graphite à l'électrode négative : la température de la 1<sup>ère</sup> réaction exothermique des cellules vieilles s'est révélée moins élevée que celle des cellules neuves. Par ailleurs les différences liées aux réactions endothermiques sont difficiles à expliquer, les hypothèses concernant l'impact du vieillissement du séparateur nécessitent plus d'investigations pour pouvoir avancer des explications fondées.