

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....	4
1. INTRODUCTION.....	4
2. LES BATTERIES LITHIUM-ION : ROLE ET COMPOSITION	5
2.1. Composition d'une batterie lithium-ion	5
2.2. La cellule électrochimique lithium-ion	5
3. GONFLEMENT DES CELLULES LITHIUM ION.....	7
3.1. Définition	7
3.2. Causes	7
3.3. Gonflement des électrodes	8
3.4. Contribution des autres composants au gonflement	11
3.5. Impact de la pression externe du module sur le gonflement de la cellule	12
3.6. Etat d'art sur les méthodes de modélisation du comportement mécanique d'une cellule suite au gonflement	12
4. CONCLUSION.....	14
PARTIE I : MODELISATION ELECTROCHIMIQUE ET CARACTERISATION DE L'ETAT LOCAL CHIMIO-THERMOMECHANIQUE D'UNE CELLULE PENDANT UN CYCLE DE CHARGE-DECHARGE.....	15
CHAPITRE 2 : MODELISATION ELECTROCHIMIQUE D'UN CYCLE DE CHARGE-DECHARGE D'UNE CELLULE LITHIUM-ION	16
1. INTRODUCTION.....	16
2. MISE EN EQUATION	16
2.1. Quelques notions en électrochimie.....	16
2.2. Equations de transport et de conservation de charges dans l'électrolyte	20
2.3. Equations de transport et de conservation de charges dans l'électrode	24
2.4. Cinétique des réactions.....	25
2.5. Cas de plusieurs matériaux dans la matière active	26
2.6. Conditions aux limites.....	26
3. MODELISATION ET VALIDATION EXPERIMENTALE.....	28
3.1. Modélisation.....	28
3.2. Résultats et discussion.....	30
4. CONCLUSIONS	33
CHAPITRE 3 : ANALYSE DE LA REPONSE COUPLEEE THERMO-MECANIQUE-CHIMIQUE D'UNE PARTICULE DE BATTERIE LITHIUM-ION AU COURS D'UN CYCLE DE CHARGE-DECHARGE	36
1. INTRODUCTION.....	36
2. RAPPEL DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLES	37
2.1. Variables d'état	37
2.2. Expression de l'énergie libre	37
2.3. Premier principe de la thermodynamique.....	38
2.4. Second principe de la thermodynamique	39
2.5. Dissipation	39
2.6. Lois d'état en absence de liaisons internes	40

2.7. Lois d'état en présence de liaisons internes	41
2.8. Lois d'évolution	43
3. APPLICATION POUR LE CAS D'UNE PARTICULE D'UNE ELECTRODE.....	44
4. RESOLUTION NUMERIQUE	46
4.1. Sous-modèle electrochimique de l'électrode poreuse	46
4.2. Sous-modèle thermique de la particule	46
4.3. Sous-modèle chimique de la particule.....	47
4.4. Sous modèle mécanique de la particule.....	48
5. RESULTATS ET DISCUSSION	49
5.1. Validation du modèle électrochimique.....	49
5.2. Analyse du comportement couplé de la particule.....	49
5.3. Etude paramétrique	55
6. CONCLUSION.....	61
PARTIE II : MODELISATION ELECTROCHIMIQUE ET CARACTERISATION DE L'ETAT LOCAL CHIMIO-THERMOMECHANIQUE D'UNE CELLULE PENDANT DES CYCLES REPETES DE CHARGE-DECHARGE	63
CHAPITRE 4 : INTRODUCTION A LA MODELISATION DU VIEILLISSEMENT ELECTROCHIMIQUE.....	64
1. INTRODUCTION.....	64
2. ETAT DE L'ART DE LA COUCHE SEI	64
2.1. Rôle et formation.....	64
2.2. Composition	65
2.3. Evolution	66
3. MODELE ELECTROCHIMIQUE D'ENDURANCE.....	67
3.1. Modèle théorique	67
3.2. Implémentation	72
3.3. Résultats et Validation expérimentale	72
4. CONCLUSION.....	75
CHAPITRE 5 : MODELE DE DUREE DE VIE DE BATTERIE LITHIUM-ION FONDE SUR L'ETAT THERMOMECHANIQUE DE LA COUCHE SEI.....	76
1. INTRODUCTION.....	76
2. MODELE D'ENDOMMAGEMENT DE LA COUCHE SEI.....	76
2.1. Formulation du problème	77
2.2. Implémentation	80
2.3. Résultats et discussion.....	82
2.4. Conclusion	85
3. MODELE DE CROISSANCE DE LA COUCHE SEI.....	85
3.1. Modélisation du dépôt et de la croissance de la couche SEI	86
3.2. Modélisation de l'expansion plane de la couche SEI	86
3.3. Implémentation et paramètres	90
3.4. Résultats et discussion.....	90
3.5. Conclusion	92
4. ANALYSE DE LA REPONSE GLOBALE DE LA SEI EN CYCLAGE	92
4.1. Mise en équation du problème	92
4.2. Implémentation numérique	94
4.3. Résultats et discussion.....	95
4.4. Conclusion	95
5. MODELE DE CYCLAGE FONDE SUR L'ETAT MECANIQUE DE LA COUCHE SEI.....	96
5.1. Limites du modèle de vieillissement développé dans le chapitre 4	96
5.2. Modèle proposé	96
5.3. Implémentation du modèle	97
5.4. Résultats et discussions	98
6. CONCLUSION.....	100
PARTIE III : MODELISATION MULTI-ECHELLE DU GONFLEMENT D'UNE CELLULE POUCH	102

CHAPITRE 6 : MODELE SIMPLIFIE DE GONFLEMENT D'UNE CELLULE POUCH PENDANT UN CYCLE DE CHARGE-DECHARGE	103
1. INTRODUCTION.....	103
2. ETUDE MULTI-ECHELLE DU GONFLEMENT D'UNE CELLULE POUCH	103
2.1. Relation de passage Cellule-électrode.....	103
2.2. Relation de passage électrode-VER	104
2.3. Relation de passage VER-particule	105
2.4. Résumé	110
3. MODELE NUMERIQUE EST VALIDATION EXPERIMENTALE	111
3.1. Modèle numérique	111
3.2. Résultat et discussion	111
4. CONCLUSION.....	113
CHAPITRE 7 : MODELE MULTI-ECHELLE FONDE SUR LA THEORIE DE L'HOMOGENEISATION POUR LA SIMULATION DU GONFLEMENT D'UNE CELLULE POUCH.....	114
1. INTRODUCTION.....	114
2. PROPRIETES EFFECTIVES DE L'ELECTRODE POSITIVE.....	114
2.1. Dilatation libre effective.....	115
2.2. Propriétés effectives de l'électrode positive	119
2.3. Loi de comportement homogénéisé de l'électrode positive	119
3. PROPRIETES EFFECTIVES DE L'ELECTRODE NEGATIVE	119
3.1. Dilatation libre effective de l'électrode négative	120
3.2. Modules effectifs de la particule négative	122
3.3. Propriétés effectives de l'électrode négative	125
3.4. Loi de comportement homogénéisé de l'électrode négative	127
4. PROPRIETES EFFECTIVES D'UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE.....	127
4.1. Cas de fractions volumiques constantes	129
4.2. Cas de fractions volumiques variables	129
5. RESULTATS ET DISCUSSION	131
5.1. Essai de décharge	132
5.2. Essai de cyclage	133
6. CONCLUSION.....	133
CONCLUSION GENERALE	135
ANNEXE A : THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRREVERSIBLES: METHODE DES DEUX POTENTIELS	139
ANNEXE B : MODELE D'ENDOMMAGEMENT DE Z. MOUMNI.....	142
ANNEXE C : SOLUTION ANALYTIQUE DE LA VARIATION DU VOLUME D'UNE PARTICULE	152
ANNEXE D : BASES DE LA THEORIE DE L'HOMOGENEISATION	157
NOMENCLATURE	162
REFERENCES	175

Introduction générale

Le lithium-ion est la technologie de stockage d'énergie la plus répandue dans l'industrie automobile. En assurer sa haute efficacité, sa puissance, sa capacité, sa sécurité et son endurance présente un défi pour les chercheurs et les industriels. En effet, une cellule lithium-ion est un système complexe renfermant plusieurs composants et soumis à divers risques de dégradations d'origines chimiques, mécaniques, thermiques et électriques se manifestant même dans des conditions normales de fonctionnement. Cependant, la cellule doit assurer ses fonctions pour un grand nombre de cycles de charge et de décharge et continuer à servir sans que ces dégradations nuisent à sa performance globale. L'une des dégradations principales et inévitables est son gonflement qui induit une discontinuité électrique et une perte de sa capacité.

Le gonflement est un phénomène multi-physique qui fait intervenir l'électrochimie, la mécanique et la thermique. D'une part, le fonctionnement d'une cellule lithium-ion est basé sur l'échange réversible des ions lithium entre une électrode positive et une électrode négative. Le processus d'insertion des ions dans les particules de l'électrode aboutit à un changement volumique significatif réversible de la cellule pour chaque cycle de charge/décharge. Cette variation de volume mène au développement de contraintes dans la mesure où la cellule est maintenue dans un module plus ou moins rigide empêchant ou limitant sa déformation. D'autre part, la formation d'une couche à l'Interface Solide-Electrolyte (SEI) se produisant à l'échelle de l'électrode constitue une des causes principales d'un gonflement supplémentaire irréversible et du vieillissement de la cellule.

Le gonflement avec le temps de la cellule doit donc être pris en compte lors de la phase du dimensionnement mécanique du module. Il est, de ce fait, indispensable de disposer d'un modèle capable de prédire ce comportement mécanique pour toutes les phases de fonctionnement de la batterie afin de permettre aux concepteurs d'optimiser sa structure. Ceci est l'objectif de ce travail de thèse.

Cette thèse entre dans le cadre d'une collaboration CIFRE entre l'ENSTA et le constructeur automobile Renault. Elle répond au besoin industriel de comprendre et de maîtriser le gonflement des cellules lithium ion utilisées dans les véhicules électriques et hybrides. Un modèle multi-physique et multi-échelle capable de prédire la déformation d'une cellule lithium-ion pendant son fonctionnement est développé. Le modèle tient compte des phénomènes mécaniques, électrochimiques et thermiques qui se produisent à l'échelle locale des électrodes permettant ainsi de calculer la déformation mécanique au niveau macroscopique de la cellule par des méthodes

d'homogénéisation.

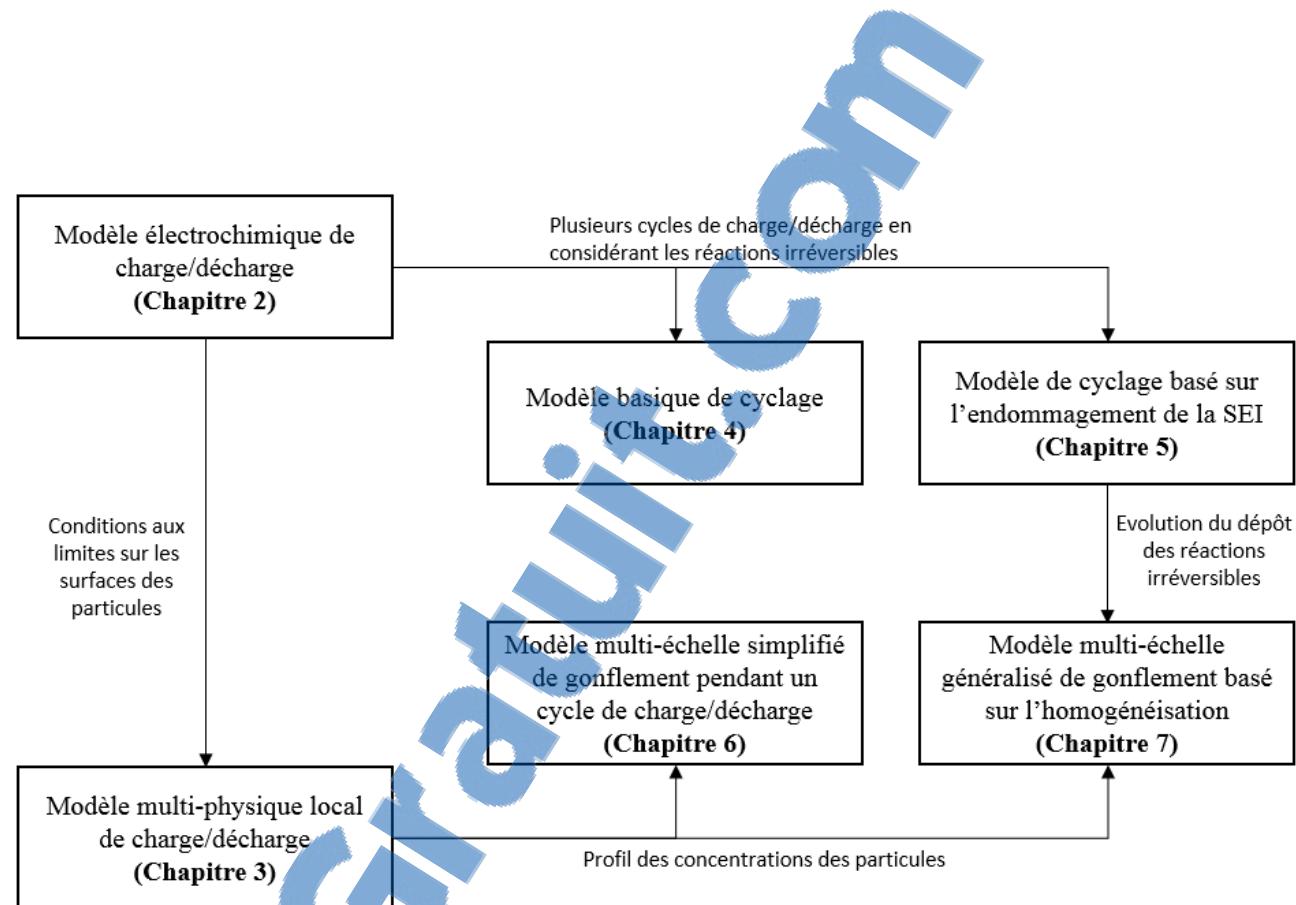
Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le fonctionnement et le gonflement des cellules lithium-ion. Les modèles électrochimiques – discutés dans la littérature – sont variés et validés pour de nombreux cas d'étude. Les modèles tenant compte du comportement mécanique des composants des batteries sont toutefois peu nombreux et ne sont pas appliqués pour évaluer le gonflement durant toutes les phases de fonctionnement de la batterie. L'objet de la thèse consiste à développer un modèle complet de gonflement des cellules.

Dans la première partie (chapitre 2 et chapitre 3), on s'intéresse aux phénomènes électrochimiques à l'origine du gonflement des cellules lithium ion pendant un cycle de charge et de décharge. Le comportement électrochimique global de la cellule est modélisé sous COMSOL Multiphysics et est validé par des résultats expérimentaux. En prenant appui sur la thermodynamique des processus irréversibles, le modèle a été généralisé afin d'analyser la réponse thermomécanique et chimique d'une particule de l'électrode lors de l'intercalation et la dé-intercalation du lithium. Les résultats montrent, pour la première fois, l'effet de la diffusion des ions dans les particules sur le comportement local thermique et mécanique. En outre, l'étude paramétrique menée permet de dimensionner localement les électrodes afin d'optimiser le rendement de la cellule.

Dans la deuxième partie (chapitre 4 et chapitre 5), le modèle développé dans la première partie est généralisé afin de tenir compte de la croissance de couche SEI et de la baisse de la capacité de la batterie. Le modèle de vieillissement obtenu repose sur la théorie de l'endommagement de la couche SEI et prend en compte le mécanisme irréversible responsable du gonflement des particules pendant le cyclage. Les résultats numériques de la baisse de la capacité sont validés par un essai expérimental de cyclage.

Dans la dernière partie (chapitre 6 et chapitre 7), des modèles prenant appui sur la théorie de l'homogénéisation et sur la méthode de la conservation des rapports de variation de volume sont développés pendant un cycle de charge/décharge et pendant le cyclage afin de modéliser la réponse macroscopique de la batterie à partir de la réponse locale des particules. Les résultats des deux premières parties sont exploités dans cette étude multi-échelle afin de modéliser le gonflement. Des mesures de l'épaisseur de la batterie pendant son fonctionnement permettent de valider le modèle. Par ailleurs, une étude de sensibilité permet d'évaluer l'effet des paramètres comme la pression extérieure exercée sur la batterie sur le gonflement global.

Enfin, le manuscrit s'achève sur une conclusion générale qui synthétise la démarche adoptée pour étudier le gonflement des cellules lithium-ion, les résultats et les limites des modèles développés. Des perspectives sont proposées pour enrichir la modélisation.



Chapitre 1

Etat de l'art

1. Introduction

Depuis la naissance de l'industrie automobile avec le modèle Ford T en 1908, le secteur automobile ne cesse d'évoluer. Cependant, certains marchés dans le monde commencent à réduire la production de véhicules thermiques et la problématique du réchauffement climatique s'impose à plus grande échelle. Le secteur des transports représente 29 % des émissions de CO₂ en France [1], sans oublier l'impact sur la qualité de l'air à cause des émissions de polluants: les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et les particules fines.

Afin de limiter les effets de la pollution dans les villes, des normes anti-pollution de plus en plus exigeantes sont mises en place dans plusieurs pays du monde. Actuellement en Europe, un véhicule neuf émet en moyenne 111g de CO₂/km. Les constructeurs automobile doivent anticiper un changement de réglementation car les normes européennes passeront de 111g de CO₂/km à 95g de CO₂/km en 2020, et baisseront de plus de 30% en 2030 [2]. Cependant, même avec l'aide des technologies innovantes au niveau du véhicule thermique, faire face aux nouvelles normes requiert l'utilisation de la technologie électrique. Le seul moyen de permettre aux constructeurs de tenir leurs engagements de réductions des émissions de gaz à effet de serre est de ne plus se contenter d'une propulsion 100% thermique. Les ventes de véhicules électriques ont atteint 1.5 % des ventes de voitures neuves dans le monde en 2017. Quatre pays ont fixé des objectifs d'arrêt des ventes des voitures neuves thermiques à moyen terme : les Pays-Bas en 2030, l'Écosse en 2032, la France et le Royaume-Uni en 2040 [3].

En effet, la voiture équipée d'une technologie électrique permet de réduire les émissions et d'améliorer la qualité de l'air. La motorisation 100% électrique (EV) n'émet en roulant ni de CO₂ ni de gaz polluants. Quant aux modèles hybrides, ils misent sur une propulsion électrique en complément d'une propulsion thermique. On distingue deux types de véhicule hybride : (i) véhicule hybride non rechargeable (Micro, Mild et Full HEV) permettant de fournir un simple complément de puissance électrique, et (ii) véhicule hybride rechargeable (PHEV) permettant de rouler en mode 100% électrique pour une dizaine de kilomètres.

Cependant, remplacer le moteur thermique par un moteur électrique et une batterie fait

appel à de nouvelles technologies, telles que l'électrochimie. Bien que les premiers modèles électriques datent des années 1880, c'est grâce aux avancements récents des batteries lithium ion que les voitures électriques sont capables d'assurer une autonomie suffisante même si plusieurs problématiques restent à étudier en profondeur, comme le gonflement conséquent des cellules.

2. Les batteries lithium-ion : rôle et composition

2.1. Composition d'une batterie lithium-ion

Les batteries sont les réservoirs d'énergie des véhicules électriques. Elles sont principalement composées de cellules assemblées mécaniquement et électriquement dans des modules (figure 1.1). La coordination est assurée par un système électronique de contrôle des fonctionnalités (BMS) intégré dans le pack batterie.



Figure 1.1: Principaux composants d'une batterie : a. cellule, b. module, c. Pack batterie de la voiture électrique ZOE phase 1

Les cellules sont généralement agencées en nombre selon les besoins en capacité, et en géométrie en fonction des contraintes d'architecture du véhicule. Selon leurs formes et le matériau de l'emballage (casing), il existe différents types de cellules (figure 1.2): la cellule Pouch, la cellule prismatique, et la cellule cylindrique (Jelly-Rolls). La cellule, tous types confondus, est composée de plusieurs cellules électrochimiques qui représentent les briques élémentaires de stockage de l'énergie.

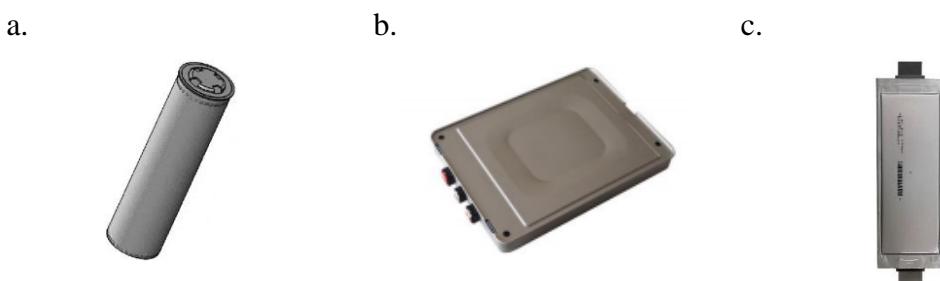


Figure 1.2: Différents types de cellule lithium ion : a. cylindrique, b. prismatique, c. Pouch.

2.2. La cellule électrochimique lithium-ion

2.2.1. Composition

Les cellules électrochimiques lithium-ion sont composées d'une électrode négative, d'une électrode positive, d'un séparateur, de l'électrolyte et de deux collecteurs (figure 1.3).

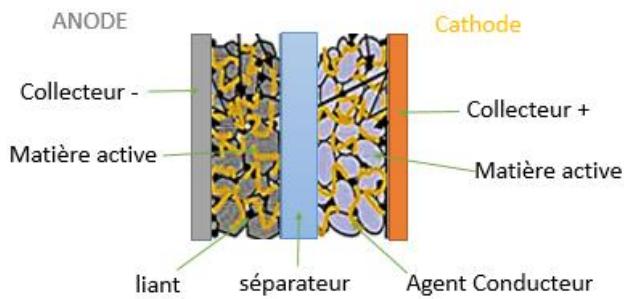


Figure 1.3: Composition d'une cellule électrochimique de lithium

Les collecteurs sont des matériaux métalliques (cuivre côté électrode négative ou aluminium côté électrode positive) attachés aux électrodes qui permettent la cohésion de la cellule électrochimique.

Les électrodes sont des composites poreux qui contiennent :

- (i) de la matière active (graphite ou composé de Silicium pour l'électrode négative) et LMO (Lithium Manganese Oxide (LiMn_2O_4)) ou NMC (Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide (LiNiCoMnO_2)) ou LFP (lithium Iron Phosphate (LiFePO_4)) ou LCO (Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2)) pour l'électrode positive) qui est capable d'intercaler de façon réversible les ions lithium ;
- (ii) un liant polymère qui assure la cohésion des particules actives et leur tenue mécanique en adhérant au collecteur ;
- (iii) un percolant électronique qui est généralement constitué de noir de carbone, permettant d'améliorer la conductivité électronique en reliant électriquement davantage de particules entre elles, jusqu'au collecteur de courant.

Un séparateur, polymère poreux, permet d'isoler électriquement les deux électrodes tout en permettant la migration des ions lithium d'une électrode à une autre.

L'électrolyte imprègne l'ensemble du système. C'est un conducteur ionique liquide ou solide contenant des ions lithium.

2.2.2. Principe de fonctionnement

Les cellules électrochimiques sont des systèmes de stockage d'énergie dont le fonctionnement repose sur des réactions d'oxydo-réduction:

1. Oxydation (perte d'électrons): Réducteur \rightarrow Oxydant + $n e^-$
2. Réduction (gain d'élections): Oxydant + $n e^- \rightarrow$ Réducteur

L'oxydant permet de faire céder les électrons alors que le réducteur les capte.

L'échange de l'ion lithium avec l'électrode positive (le plus souvent un oxyde de métallique de transition lithié) et l'électrode négative (carbone mélangé avec un polymère et des additifs) est accompagné d'un échange d'électrons dans le circuit extérieur.

Lors de la décharge, l'électrode négative (l'anode) s'oxyde et les électrons migrent de cette électrode vers l'électrode positive (la cathode). En parallèle, les ions de lithium sont diffusés via l'électrolyte, ils quittent la matière active de l'anode pour s'intercaler dans la matière active de la cathode (figure 1.4).

Lors de la charge, le processus inverse se produit. Les électrons passent de l'électrode positive (l'anode) vers l'électrode négative (la cathode) à travers le chemin le moins résistif (circuit externe) alors que les ions sont diffusés en sein de la cellule vers la

cathode également.

Pour simplifier, le terme anode désigne l'électrode négative et le terme cathode désigne l'électrode positive dans la suite de ce rapport.

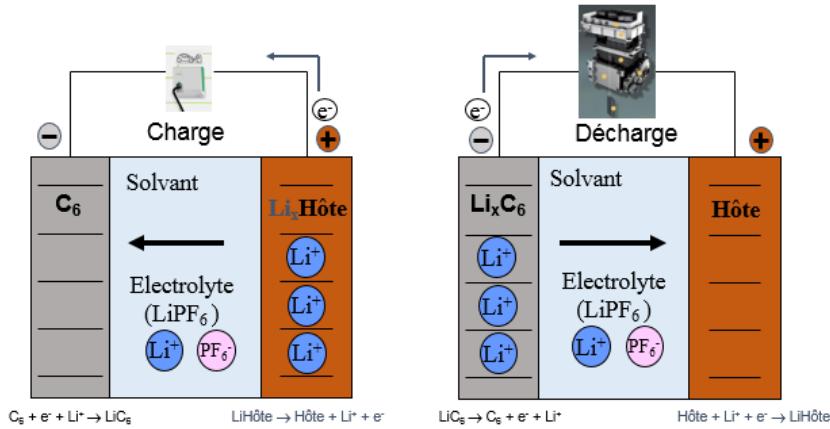


Figure 1.4: Fonctionnement d'une cellule électrochimique lithium au cours de la charge (gauche) et la décharge (droite)

3. Gonflement des cellules lithium ion

3.1. Définition

Le gonflement est un phénomène qui touche toutes les cellules lithium-ion et qui cause certains problèmes au niveau de leur design et de leur intégration dans le module et le pack batterie. Le gonflement se manifeste par des évolutions volumiques des composants de la cellule, principalement les électrodes. Il est la cause de la perte de la tenue mécanique de la cellule [4]. Une étude [5] sur le changement d'épaisseur des cellules Pouch avec une anode de graphite et une cathode LiCoO_2 démontre une augmentation de l'épaisseur de la cathode de 1.8 % et de 5.2 % pour l'anode, le changement d'épaisseur global de la cellule Pouch pourrait atteindre 2.4 % lors de la charge en début de vie. LiCoO_2 a la capacité de se gonfler en charge, d'autres cathodes se dégonflent en charge lors de la désinsertion du Lithium comme la NMC et le LMO. Il a été rapporté [6] qu'un gonflement d'anode constaté lors de l'usage du Silicium provoquait une dilatation volumique remarquable de 400 %.

Le gonflement d'une cellule Pouch se manifeste principalement par le changement de son épaisseur, la variation d'épaisseur la plus importante est localisée au centre de la cellule [7].

3.2. Causes

L'épaisseur de la cellule pourrait évoluer pour diverses raisons :

- le gonflement et la contraction des matériaux hôtes en raison de l'intercalation/déintercalation du lithium ;
- l'augmentation du volume d'électrode causée par des dépôts de réactions chimiques irréversibles et la formation de la couche SEI ;
- l'évolution gazeuse qui résulte de la décomposition de l'électrolyte et de la réaction avec des impuretés ;

- la température ambiante et les gradients de température dans les composants [8]. Une augmentation d'épaisseur de 6 à 20 % après des essais de stockage et de cyclage à des températures élevées a été mesurée pour les cellules Pouch [6].

En plus des causes mentionnées ci-dessus, divers paramètres agissent sur le changement de volume des cellules :

- la pression exercée sur la cellule par les autres composants du module: il a été montré [9] que la pression au sein de la batterie évolue ;
- la vitesse de charge et de décharge et la plage de l'état de charge (SOC : State Of Charge) : l'analyse montre que l'épaisseur des cellules Pouch est principalement affectée par le SOC, et non pas par le régime de courant [10]. En ce qui concerne les cellules prismatiques, le gonflement dépend du régime de courant [7] ;
- les paramètres géométriques (cellule prismatique, cylindrique ou Pouch) ;
- la chimie des composants des cellules (type de l'électrolyte, matériaux des électrodes ...) ;
- le comportement mécanique des composants de la cellule (électrolyte, séparateur, liant, casing ...).

3.3. Gonflement des électrodes

Les évolutions volumiques en raison de l'intercalation sont presque réversibles. Cependant, l'augmentation d'épaisseur mesurée au cours des cycles montre un comportement irréversible du gonflement. Cette augmentation irréversible peut être attribuée aux réactions des électrodes avec l'électrolyte qui ont tendance à faire accumuler des dépôts insolubles sur la surface des électrodes [9]. Généralement, la déformation irréversible est reconnue pour être plus significative que celle causée par la réaction d'intercalation de lithium [11]. L'évolution irréversible de l'épaisseur se produit en plus grande partie aux premiers cycles de charge : une augmentation d'environ 2 % de l'épaisseur de batterie est détectée juste avant 10 % de SOC de la première charge [9].

3.3.1. Gonflement réversible : Insertion et extraction des ions Lithium

3.3.1.1. Phénomène et modélisation

L'analyse de ce type de gonflement commence par l'étude des propriétés des électrodes à l'échelle de la particule (échelle microscopique). La déformation mécanique est généralement produite par le changement de la concentration des ions Lithium dans les particules. Cette déformation génère des contraintes qui sont particulièrement plus importantes dans les particules d'électrode près du séparateur, où les fissures sont plus susceptibles de se produire [10]. Huggins et Nix [12] ont développé un modèle unidimensionnel qui prévoit les contraintes et la fissuration pour les électrodes subissant des évolutions volumiques. La problématique de la contrainte mécanique devient de plus en plus importante avec l'incorporation de nouveaux matériaux (le Silicium par exemple) dans les électrodes en raison de leurs rapports d'expansion significatifs [13, 14].

Des modèles numériques de transport (diffusion et migration) d'ions et d'électrons dans les batteries ont été présentés par Doyle [15] qui a modélisé les phénomènes électrochimiques utilisant la théorie de l'électrode poreuse. Ces modèles ont montré un bon accord avec des mesures de décharge mais ceci sans considérer les effets

mécaniques dans la batterie. Garcia [16, 17] a développé un micro modèle bidimensionnel décrivant les effets mécaniques de décharge et de charge d'une batterie issue de la théorie de solution diluée [18]. En outre, Christensen et Newman ont proposé un modèle détaillé basé sur les théories de transport dans des matériaux élastiques pour prévoir les contraintes dans des particules isolées de carbone et de LMO. Ils ont signalé également que les contraintes maximales augmentent avec la taille des particules [19, 20]. Christensen [21] a également prouvé qu'un changement volumique non-linéaire et que les contraintes induites par la diffusion ont un impact sur le potentiel de la cellule pendant la charge et la décharge. Zhang [22] a représenté les effets de contraintes internes dues à l'intercalation de lithium pour des particules isolées, mais il a ignoré les chargements mécaniques externes sur la surface et la dégradation de la matière active. Il a considéré des particules sphériques et ellipsoïdales et a montré que pour des particules sphériques, plus la taille de particule est grande et plus les courants de décharge sont importants, plus la contrainte est grande ; et pour des particules ellipsoïdales, les grands ratios de géométrie diminuent les contraintes induites par l'intercalation pour les particules ayant le même volume. Zhang [23] a étendu le modèle de particule pour inclure la production de chaleur à la fois pendant la charge et la décharge ; le réchauffement résistif (effet Joule) se révèle être la source de production de chaleur la plus significative au niveau de la particule [18].

3.3.1.2. Différences entre l'anode et la cathode

Des observations montrent que la variation d'épaisseur de la cellule est principalement attribuée au changement volumique anodique [9]. Les anodes non-carboniques comme le Silicium ne sont pas largement utilisées en raison des grandes évolutions volumiques pendant l'insertion de lithium [6,24]. Pour le carbone, une augmentation de 10 % environ de taille de la cristallographie a été observée par la diffraction aux rayons X [25]. Bien que la dilatation de matériaux carboniques soit plus significative que l'oxyde de cobalt de lithium (LiCoO_2) [26], la cathode fonctionne aussi sur un principe d'insertion et la contrainte mécanique peut contribuer à la fissuration des particules et la réduction de la capacité de batterie comme pour l'anode [27]. Pour la cathode Mn_2O_4 , les particules peuvent se gonfler jusqu'à 6.5 % [22], ce qui mène à un changement volumique linéaire de 2.32 % de la cathode pendant la délithiation [28].

3.3.1.3. Fissuration des électrodes

La contrainte mécanique apparaît dans les particules d'électrode pendant la charge et la décharge. Elle peut causer des fissures dans les particules de la matière active au fil du temps quand la cellule est soumise à des cycles répétés de charge/décharge même si les contraintes sont considérablement inférieures à la limite d'élasticité conventionnelle du matériau [10, 29]. Selon Takahashi [30], la rupture des particules n'apparaît pas à moins que des conditions très sévères soient appliquées, comme des températures très basses (moins de -10 °C). Pour cela, les dégâts de la matière active en raison de la contrainte induite par la diffusion sont censés avoir un effet mineur sur la dégradation de la cellule.

3.3.1.4. Effet de la porosité

La porosité des électrodes est un paramètre clé pour une bonne performance de la cellule, puisqu'elle traduit la capacité de l'électrolyte à être en contact avec la plus

grande partie de l'électrode [4]. L'électrode est traitée comme une superposition de deux phases continues : le matériau solide incluant la matière active, le liant, et les additifs conducteurs, ainsi que l'électrolyte liquide qui remplit les pores. S. J. Harris [31] a considéré que les pores dans l'électrode peuvent modifier l'état mécanique de l'électrode négative pendant le processus de charge et de décharge.

3.3.1.5. Effet du contact entre particules

Il a été démontré [32] que pour les particules qui gonflent de manière isotrope, les contraintes les plus élevées sont localisées à l'interface de contact entre les particules, plutôt qu'à l'intérieur de la particule elle-même. En effet, les particules voisines rendent difficile le gonflement de la particule en question.

3.3.2. Gonflement irréversible : l'interface solide électrolyte

3.3.2.1. Formation

La SEI est une couche qui se forme à l'interphase entre la matière active de l'électrode et électrolyte suite aux réactions de réduction de l'électrolyte (carbonates d'éthylène + carbonates de propylène). Ces réactions sont dues à l'instabilité de ce dernier aux potentiels électriques de fonctionnement des électrodes [33, 24] et ont lieu majoritairement quand la batterie est initialement assemblée [27].

La formation de la couche SEI consomme de la matière active et sa croissance cause ainsi une perte irréversible du lithium de l'électrolyte qui était utilisable pour les réactions d'oxydoréduction. Cependant, la formation de la couche SEI joue un rôle important puisqu'elle empêche de nouvelles réactions de décomposition d'électrolyte et stabilise ainsi le système [35]. La couche SEI est ioniquement conductrice et permet la diffusion d'ions Li⁺ entre l'électrolyte et la matière active [36]. En revanche, la dégradation ou la fissuration de la couche SEI accentue les réactions de décomposition d'électrolyte et par conséquent la formation de nouvelles espèces sur la surface de l'anode [37]. Bien que Tasaki [38, 39] ait essayé d'étudier ses composants majeurs et leurs solubilités dans l'électrolyte, la composition de la couche SEI n'est pas encore bien déterminée. De plus, la formation de la couche SEI sur l'anode est accompagnée d'un dégagement gazeux [40]. Par ailleurs, on prouve également qu'une légère couche de SEI se forme dans la cathode [41, 42].

3.3.2.2. Croissance de la couche SEI

La formation de la couche SEI commence à se produire pendant les premières charges [9]. Après cela, les évolutions volumiques cycliques des particules d'anode (également de la cathode) pendant l'intercalation et la désintercalation peuvent causer la fissuration et la séparation de la couche SEI de la surface de la particule. L'endommagement de la couche SEI mène à la formation de couches additionnelles de dépôt [29, 36].

E. Peled [43] a proposé une loi parabolique pour modéliser la croissance de la couche SEI. Cette loi reste valable pour plusieurs types d'électrodes qui fonctionnent à base de Lithium. Christensen et Newman [44] ont développé un modèle chimique détaillé pour examiner la croissance de la SEI sur une surface de graphite. E. Rejovitzky [36] a proposé une nouvelle théorie fondée sur la mécanique des milieux continus et l'utilisation de la méthode des éléments finis a permis la simulation de la croissance de

la couche SEI qui se développe sur la surface de la particule constitutive de l'anode. Cette formulation étudie la génération des contraintes en raison de la croissance de la couche SEI, aussi bien que la contrainte résultant de la lithiation et de la délithiation de la particule d'anode. L'étude est validée par les résultats expérimentaux figurant dans les travaux de Mukhopadyay [45], comptant parmi les rares études expérimentales réalisées sur la couche SEI. En effet, la difficulté de la caractérisation de couche SEI est due au fait qu'elle est fragile ; elle réagit aisément avec l'environnement si elle n'est pas correctement protégée, et sa composition complexe d'espèces organiques et inorganiques [27].

3.4. Contribution des autres composants au gonflement

3.4.1. Génération du Gaz

Les produits gazeux sont générés à cause de la décomposition de LiPF₆ lors des réactions du carbone avec le PF₅. Quand le volume gazeux est important, le gonflement conséquent des cellules peut induire une explosion de la batterie [46-49]. Pour éviter ce phénomène, les cellules Pouch sont dégazées puis recachetées après les premiers cycles de charge [9].

3.4.2. Gonflement du liant

Pendant les premiers cycles répétés de changement du volume de la matière active des électrodes, le liant perd de sa rigidité et s'affaiblit, ce qui peut causer une augmentation de volume entraînant un gonflement supplémentaire de la cellule [9,50].

3.4.3. Rupture du séparateur et génération de contraintes

Le séparateur est un film poreux en polymère qui autorise la migration des ions mais qui empêche la conduction électrique interne entre les électrodes. La rupture du séparateur rend possible le contact entre les électrodes et aboutit à un court-circuit interne et une production excessive de chaleur [51]. De plus, la fermeture des pores due au comportement viscoélastique (fluage) du séparateur réduit le transport des ions, augmente la résistance interne et par conséquent diminue significativement la capacité. De tels effets surviennent dans toutes les conditions de cyclage et de stockage, et sont accentués par la compression mécanique extérieure. Même des petits chargements externes inférieurs à 1 MPa peuvent avoir un effet mesurable sur la capacité de la batterie et plus significativement en cas de présence de contraintes résiduelles [52, 53]. En fait, les contraintes affectent plus significativement le séparateur plutôt que les électrodes parce que ce dernier est beaucoup plus rigide [13].

3.4.4. Casing

Dans le cas des cellules Pouch, l'emballage (Casing) ne contribue pas aux contraintes générées dans la cellule. Ruijan Fu [10] a constaté qu'il est possible de négliger l'effet de la compression de l'emballage d'une cellule Pouch puisque la pression exercée sur la cellule par le matériau d'emballage est négligeable par rapport à la pression atmosphérique (0.1 MPa). En revanche, l'emballage pourrait avoir une minime influence sur la distribution de la déformation dans le cas des cellules Pouch [5].

Quant aux cellules cylindriques et prismatiques, les contraintes internes dépendent du confinement [9].

3.4.5. Rôle de l'électrolyte

A des températures ou à des tensions extrêmes, l'électrolyte se décompose, génère du gaz [54], et favorise la croissance de la couche SEI. L'amélioration de sa composition peut réduire le gonflement de la cellule [55].

3.5. Impact de la pression externe du module sur le gonflement de la cellule

La pression du module (ou la force compressive exercée sur les composants) est présente dans toutes les batteries lithium ion et est utilisée pour assurer la cohésion de la cellule. Elle est initialement appliquée pendant l'assemblage (0.1-1 MPa) [13]. Cette pression externe a une influence décisive sur le vieillissement électrochimique [16, 17]. Cependant, un nombre limité d'études a été réalisé sur le lien entre la génération des contraintes durant le cycle de vie de la batterie et la pression due au module: quelques mesures expérimentales de la force sur la batterie nivellent l'évolution des contraintes [56, 57] et l'augmentation de l'épaisseur pendant le cyclage [9], aussi bien que quelques simulations numériques prenant en considération cette force [58].

L'encastrement complet de la cellule permet de limiter son gonflement. Les évolutions des contraintes mécaniques correspondent donc aux évolutions d'épaisseur de la cellule qui se manifestent en absence du chargement mécanique extérieur. La variation des contraintes internes devrait être égale à la contrainte appliquée nécessaire pour compenser complètement le changement d'épaisseur de la cellule. Bien que l'épaisseur de la cellule Pouch soit dans l'ensemble constante par l'encastrement, les électrodes peuvent toujours s'étendre aux dépens du séparateur. Ce qui signifie que les grandes pressions appliquées entraîne la baisse de la capacité étant donné que le séparateur peut être endommagé. Cependant, les expériences montrent qu'une petite compression est en effet avantageuse pour une meilleure performance de la cellule à long terme [13]. Identifier la pression extérieure adéquate en tenant compte des grands chargements périodiques (mécaniques d'origines chimiques et thermiques) devrait être une priorité pendant la modélisation et la conception de la batterie [7].

3.6. Etat d'art sur les méthodes de modélisation du comportement mécanique d'une cellule suite au gonflement

La dégradation des performances de la batterie est principalement étudiée en fonction du temps, des conditions environnementales et des sollicitations extérieures [59]. Bien que l'on croit généralement que ces causes sont principalement d'origine chimique, des mécanismes purement mécaniques peuvent jouer un rôle significatif dans le comportement de vieillissement [53].

Les méthodes de modélisation du comportement mécanique des batteries servent à évaluer la tenue mécanique (contrainte et déformation) de la cellule pour tous les modes de fonctionnement (un seul cycle de charge et de décharge, essai de cyclage répétitif, essai de stockage) et pour différents paramètres (localisation du point de mesure sur la cellule, temps, état de charge, régime de charge, force extérieure ...).

3.6.1. Modèles phénoménologiques

Contrairement à l'échelle microscopique, les contraintes et les déformations à l'échelle macroscopique sont directement observables et mesurables avec précision

[60]. Les modèles phénoménologiques peuvent décrire des phénomènes couplés. K. Y. Oh a proposé un modèle qui prévoit la distribution les températures et la force induite due au changement volumique [7, 8]. Le même auteur a développé dans un autre travail [60] trois modèles phénoménologiques force-gonflement qui prévoient les phénomènes mécaniques causés par l'intercalation de Li-ion avec des conditions mécaniques réelles ; en particulier, le gonflement dynamique pendant des périodes de relaxation et le gonflement de la surface de la cellule pour tous les états de charge. Cependant, ces modèles ne sont pas couplés à l'électrochimie et aux phénomènes locaux qui se produisent dans la batterie.

3.6.2. Modélisation multi-échelles basé sur le comportement des particules

Quand une cellule est chargée, les particules de l'anode se dilatent tandis que les particules de la cathode se contractent. Inversement, les particules de la cathode se gonflent et les particules de l'anode se contractent quand une cellule est déchargée. Cependant, les taux des évolutions volumiques dans l'anode et la cathode ne sont pas les mêmes parce qu'elles ont des structures cristallographiques, des épaisseurs et des porosités différentes. Par conséquent, le volume global d'une cellule varie de la même manière que l'état de charge (SOC) [10]. Pour modéliser la cellule, on considère souvent en premier lieu une variation d'épaisseur à l'échelle de la particule [61]. Pour passer à des échelles plus grandes, les relations entre la particule, les électrodes et la cellule sont étudiées [10,28]. Néanmoins, ces relations sont empiriques et se fondent sur le rapport de variation de volume de la particule et la variation de volume de la cellule et ne prennent pas en compte la pression extérieure macroscopique.

3.6.3. Modélisation multi-échelles par Homogénéisation

Deux approches pour modéliser le comportement mécanique de batteries de cellule Pouch existent :

(i) La cellule est considérée comme un matériau homogène dont les propriétés se fondent sur la réponse des essais physiques sur la cellule (éprouvette, volume élémentaire représentatif ou la cellule en entier). Cependant, cette approche permet la caractérisation mécanique de la cellule sans considérer le couplage avec l'électrochimie et la thermique.

(ii) Homogénéisation: la réponse déformation-contrainte du RVE est obtenue en se fondant sur les propriétés des composants de la cellule: l'anode, la cathode, le séparateur, et l'emballage. Cette approche consiste à considérer des électrodes poreuses comme un composite de particules dans une matrice d'électrolyte et à calculer les propriétés effectives en utilisant l'homogénéisation [58]. Très peu de travaux sur l'homogénéisation existent dans les études dédiées à la batterie. Salvadori [62] a développé une approche théorique complète sur l'homogénéisation des équations de l'électrochimique considérant tous les composants de l'échelle microscopique de l'électrode (matière active, liant, agents conducteur). Cette théorie complexe n'était pas couplée à la mécanique. Golmon [18] a utilisé un modèle d'homogénéisation (Mori-Tanaka) pour construire un modèle macroscopique à partir du modèle microscopique couplé électrochimiquement et mécaniquement [69]. Cependant, son modèle n'est pas validé par une étude expérimentale.

3.6.4. Modélisation multi-échelles fondée sur la mécanique des milieux poreux

Des travaux récents établis par Garrick [63, 64, 65] traitent l'effet de la

mécanique sur l'évolution de la porosité dans les électrodes due au changement volumique de la matière active lors du processus d'intercalation. Les équations de conservation de la quantité de matière sont couplées aux propriétés mécaniques des électrodes poreuses afin de lier les déformations et la porosité aux contraintes et aux résistances électriques résultant au cours du processus d'intercalation. Cependant, le but de ces études n'est pas de caractériser l'état mécanique macroscopique mais plutôt de prédire les gradients de porosité et de contrainte en fonction de l'état de décharge et du taux de décharge pour analyser les performances électrochimiques.

4. Conclusion

Savoir prédire et maîtriser le comportement mécanique de la cellule pour différents régimes de fonctionnement s'avère être un grand atout pour le bureau d'étude afin de bien dimensionner une batterie. Se fonder sur des méthodes empiriques et sur des résultats issus de l'expérience ne permet pas une bonne compréhension des déformations et des contraintes qui naissent au sein de la batterie au cours de sa vie. Pour cela, développer un modèle mécanique couplé à l'électrochimie et à la thermique permettant de reproduire les expériences représente un atout pour optimiser les batteries lithium des véhicules électrifiés. Le dimensionnement mécanique de la cellule élémentaire sera la clé pour l'optimisation mécanique de la batterie qui est le cœur du véhicule électrique.

Des modèles électrochimiques qui décrivent l'évolution des potentiels des électrodes et de la concentration du lithium dans la matière active pendant un cycle et pendant le cyclage existent dans la littérature. Cependant, ces modèles ne sont pas adaptés pour évaluer le gonflement pour toutes les conditions de fonctionnement des batteries (vitesse de charge, température, pression du pack...). Pour cela, dans notre travail, nous avons adopté une nouvelle approche fondée sur la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles afin de considérer les couplages multi-physiques. De plus, un des paramètres clés non considéré dans la littérature est le lien entre l'endommagement de la couche SEI avec la baisse de la capacité et le gonflement de la batterie. Enfin, on introduit une méthode d'homogénéisation comme outil pertinent afin d'étudier le comportement macroscopique des batteries lithium-ion.

Partie I : Modélisation électrochimique et caractérisation de l'état local chimio-thermomécanique d'une cellule pendant un cycle de charge-décharge

L'échange des ions entre la matière active et l'électrolyte induit une variation réversible de l'épaisseur d'une cellule Pouch après un cycle de charge/décharge. Cette partie se focalise sur la modélisation du transport des ions dans les électrodes et sur l'analyse de leur comportement multi-phérique local.

Chapitre 2

Modélisation électrochimique d'un cycle de charge-décharge d'une cellule lithium-ion

1. Introduction

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique d'une cellule de batterie est modélisé en utilisant la théorie de l'électrode poreuse. Une mise en équation pour décrire le comportement électrochimique est détaillée dans un premier temps, puis validée par une application sur une cellule lithium ion utilisée dans la batterie du véhicule ZOE ph1 de Renault. La partie théorique de ce chapitre repose sur les résultats issus des références [66-74].

2. Mise en équation

2.1. Quelques notions en électrochimie

2.1.1. Électrode poreuse

Une électrode poreuse est un matériau poreux constitué de deux phases: une phase de pores remplies d'électrolyte et une phase solide. La phase solide est généralement un mélange de matériau dont le composant majeur est la matière active permettant le stockage d'énergie. On trouve aussi du liant assurant la cohésion de la phase solide et la matière conductrice assurant plus de conductivité électrique.

2.1.2. Théorie de la solution diluée/concentrée

Une solution diluée contient une quantité relativement faible de soluté par rapport à la quantité de solvant. Le volume global de la solution est quasiment égal au volume du solvant. En outre, l'interaction ou la force de friction d'une espèce de soluté avec le solvant est prise en compte, tandis que les interactions avec d'autres solutés sont négligées. De plus, pour la diffusion multi composants, chaque espèce diffuse indépendamment selon son propre gradient de concentration et son propre coefficient de diffusion. La théorie de la solution diluée suppose que tous les coefficients d'activité sont identiques.

Contrairement à la théorie de la solution diluée, la théorie de la solution concentrée inclut des interactions entre toutes les espèces présentes dans la solution. De plus, les coefficients d'activité de l'espèce et du solvant ne sont plus uniformes.

2.1.3. Transport des charges par les ions

Le transfert de charge d'une électrode à une autre est facilité par les ions. Généralement, il y a plusieurs espèces d'ions dans l'électrolyte ce qui rend le phénomène de transport plus compliqué que celui dans l'électrode. Différents modes de transport des espèces chargées existent :

- la migration correspond au déplacement d'espèces chargées sous l'influence d'un champ électrique \vec{E} ;
- la diffusion est le déplacement d'espèces (neutres ou chargés) sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique (déplacement spontané des ions de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée en cas de solution infiniment diluée) ;
- la convection correspond au déplacement global du milieu lorsque celui-ci est un fluide. Il s'agit de la convection naturelle sous l'effet des forces de gravitation ou sous l'effet de vibration. Le terme de convection est généralement négligé dans l'électrolyte.

On peut regrouper la migration et la diffusion en utilisant la notion du potentiel électrochimique au lieu du potentiel chimique.

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k \pm z_k F \phi \quad (2.1)$$

Le potentiel chimique a pour expression

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k \quad (2.2)$$

Les sens de migration des espèces chargées négativement et positivement sont opposés: les charges positives se déplacent dans le sens du champ électrique et les charges négatives se déplacent dans le sens opposé. En revanche, les densités de courant correspondantes sont toujours dans le même sens que le champ électrique. Comme règle générale, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode.

Pour cela on distingue deux expressions de potentiel électrochimique :

$$\begin{cases} \tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi, \text{ cas de d'ion chargé positivement (cation)} \\ \tilde{\mu}_k = \mu_k - z_k F \phi, \text{ cas de d'ion chargé négativement (anion)} \end{cases} \quad (2.3)$$

(Le nombre de charge z_k est un toujours positif ou nul). Dorénavant on utilise le symbole \pm pour représenter les deux écritures.

Le potentiel chimique est par définition le changement de l'énergie associé au changement de la masse du système. C'est un terme additionnel à l'équation de l'énergie qui tient compte de l'énergie des particules ajoutées ou enlevées du système. Cette définition implique qu'à l'équilibre, le changement d'énergie par le mouvement de masse d'un état à un autre doit être nul, ce qui veut dire qu'à l'équilibre le potentiel chimique de deux états est identique.

La densité de courant électrolytique due au transport d'ions par diffusion et migration est la somme des densités de courant de chaque espèce k

$$i_e = \sum_k i_k \quad (2.4)$$

La densité de courant de l'ion k est proportionnelle au flux N_k

$$i_k = \pm F z_k N_k \quad (2.5)$$

\pm : + cation, - anion

Le flux de l'ion k est défini comme le produit du nombre d'ions k par unité de volume de l'électrolyte (concentration de l'espèce k) et la vitesse de chaque ion. En effet, tout mouvement global de matière que ce soit pour une espèce chargée ou pas peut être quantifié pour une quantité de matière (en mol) traversant une surface par unité de temps. C'est le flux molaire ou le débit molaire de matière ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$\|\vec{N}_k\| = \frac{1}{dS} \frac{dn_k}{dt} \quad (2.6)$$

dn_k étant la quantité de matière de l'espèce k traversant une surface d'aire élémentaire dS pendant une durée élémentaire dt . \vec{N}_k a le même sens que la vitesse. Pour une section constante, la variation de volume dV au mouvement est lié au déplacement $l_k = dt v_k$

$$dn_k = c_k dV = c_k v_k dt S = c_k v_k \quad (2.7)$$

On a donc la relation entre le flux et la vitesse exprimée telle que

$$\frac{\vec{N}_k}{\text{densité de flux de matière}} = \frac{c_k}{\text{concentration locale}} \cdot \frac{\vec{v}_k}{\text{vitesse moyenne locale}} \quad (2.8)$$

On multiplie ce flux par la porosité de l'électrode ε pour considérer le volume de l'électrolyte dans l'électrode poreuse.

D'autre part, la vitesse v_k de l'espèce k est liée à sa mobilité M_k par la relation :

$$\vec{v}_k = -M_k \cdot \text{grad}(\tilde{\mu}_k) \quad (2.9)$$

D'après la loi de Nernst-Einstein

$$D_k = M_k RT \quad (2.10)$$

L'expression du flux de l'ion s'écrit finalement

$$\begin{aligned} \vec{N}_k &= -\frac{D_k}{RT} c_k \text{grad}(\tilde{\mu}_k) \quad (2.11) \\ &= -D_k c_k \text{grad}(\ln a_k) \pm D_k z_k \frac{F}{RT} c_k \text{grad}(\phi) \end{aligned}$$

\pm : - cation, + anion

D'après Eq.2.5 et Eq.2.11, l'expression générale de densité de courant de l'espèce k s'écrit

$$i_k = \underbrace{\pm D_k z_k F c_k \text{grad}(\ln a_k)}_{\text{densité de courant de diffusion}} - \underbrace{D_k z_k^2 \frac{F^2}{RT} c_k \text{grad}(\phi)}_{\text{densité de courant de migration}} \quad (2.12)$$

\pm : + anion, - cation

Pour un milieu conducteur idéal (solution électrolytique infiniment diluée) on peut confondre l'activité et la concentration et utiliser la diffusion à dilution infinie

$$i_k^{inf.dil} = \underbrace{-D_k^{inf.dil} z_k F grad(c_k)}_{\text{densité de courant de diffusion de l'ion } k} \quad (2.13)$$

$$\pm \underbrace{-D_k^{inf.dil} z_k^2 \frac{F^2}{RT} c_k grad(\phi)}_{\text{densité de courant de migration de l'ion } k}$$

\pm : + anion, - cation

Cette équation représente le cas d'une solution électrolytique diluée. Elle ne tient pas compte des interactions mutuelles des ions dans l'électrolyte et les effets de température sur la conductivité. Pour un milieu conducteur quelconque (par exemple une solution électrolyte concentrée), il faut tenir compte du coefficient d'activité de l'ion k , γ_k . Le courant de l'ion k dans une solution concentrée s'écrit

$$i_k^{conc} = -D_k z_k F c_k grad \left(\ln \left(\gamma_k \frac{c_k}{1[mol.m^{-3}]} \right) \right) \quad (2.14)$$

$$= -D_k z_k F \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln \frac{c_k}{1[mol.m^{-3}]}} \right) grad(c_k)$$

Dans la suite, pour simplifier l'écriture, on écrit $\ln c_k$ au lieu $\ln \frac{c_k}{1[mol.m^{-3}]}$. On définit le coefficient de diffusion apparent qui dépend de la concentration des autres espèces par

$$D_k^{app} = D_k \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln c_k} \right) \quad (2.15)$$

En tenant compte de Eq.2.15, Eq.2.14 se réduit à:

$$i_k^{con} = \underbrace{-D_k^{app} z_k F grad(c_k)}_{\text{densité de courant de diffusion de l'ion } k} \quad (2.16)$$

$$\pm \underbrace{-D_k^{inf.dil} z_k^2 \frac{F^2}{RT} c_k grad(\phi)}_{\text{densité de courant de migration de l'ion } k}$$

\pm : + anion, - cation

2.1.4. Conservation de matière

Soit un volume élémentaire dV de section constante S . La variation de la quantité de matière est égale à

$$dn_k = \underbrace{N_{k,x}(x)Sdt}_{\text{flux entrant}} - \underbrace{N_{k,x}(x+dx)Sdt}_{\text{flux sortant}} + \underbrace{R_k dVdt}_{\text{production locale}} \quad (2.17)$$

Dérivons Eq.2.17 par rapport au temps, on obtient

$$\frac{1}{dV} \frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{dx} (N_{k,x}(x) - N_{k,x}(x+dx)) + R_k \quad (2.18)$$

Eq.2.18 se réduit à l'équation de conservation de la quantité de matière exprimée dans le cas unidimensionnel par

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\frac{\partial N_{k,x}(x)}{\partial x} + R_k \quad (2.19)$$

L'écriture généralisée de Eq.2.19 revient à

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div}(N_k(x)) + R_k, \text{ eq. 1} \quad (2.20)$$

S'il s'agit de l'électrolyte dans l'électrode poreuse, V devrait être le volume de l'électrolyte dans laquelle il faut substituer V par εV , on a alors l'équation

$$\varepsilon \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div}(\varepsilon N_k(x)) + R_k \quad (2.21)$$

2.2. Equations de transport et de conservation de charges dans l'électrolyte

2.2.1. Courant de l'électrolyte

Soit une solution binaire concentrée de porosité ε constituée d'anions (espèces chargées négativement) et de cations (espèces chargées positivement). D'après Eq.2.16, le courant de chaque espèce s'exprime par

$$\begin{cases} i_+ = -\varepsilon F D_+^{app} \nabla c_e - \varepsilon D_+^{inf.dil} z_+ \frac{F^2}{RT} c_e \nabla \phi \\ i_- = +\varepsilon F D_-^{app} \nabla c_e - \varepsilon D_-^{inf.dil} z_- \frac{F^2}{RT} c_e \nabla \phi \end{cases} \quad (2.22)$$

Le courant totale de l'électrolyte est égal à

$$\begin{aligned} i_e = \sum_k i_k &= -\varepsilon F (D_+^{app} - D_-^{app}) \nabla c_e - \varepsilon (D_+^{inf.dil} z_+ \\ &\quad + D_-^{inf.dil} z_-) \frac{F^2}{RT} c_e \nabla \phi \end{aligned} \quad (2.23)$$

Remplaçons D_+^{app} et D_-^{app} par leurs expressions et en utilisant la moyenne des coefficients d'activité des espèces positives et négatives f_{\pm} , l'expression du courant dans l'électrolyte s'écrit

$$\begin{aligned} i_e &= -\varepsilon F (D_+^{inf.dil} - D_-^{inf.dil}) (1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_e}) c_e \nabla \ln c_e - \varepsilon (D_+^{inf.dil} z_+ \\ &\quad + D_-^{inf.dil} z_-) \frac{F^2}{RT} c_e \nabla \phi \end{aligned} \quad (2.24)$$

La conductivité électrique effective d'une solution électrolytique binaire s'écrit

$$\begin{aligned} K_{\pm}^{eff} &= \varepsilon F^2 \sum_j z_j^2 C_j M_j = \varepsilon \frac{F^2}{RT} \sum_j z_j C_e D_j^{inf.dil} \\ &= \varepsilon (D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-) \frac{F^2}{RT} c_e \end{aligned} \quad (2.25)$$

Par conséquent

$$\begin{aligned} \varepsilon F (D_+^{inf.dil} - D_-^{inf.dil}) C_e &= K_\pm^{eff} \frac{(D_+^{inf.dil} - D_-^{inf.dil})}{(D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-) \frac{F}{RT}} \quad (2.26) \\ &= \frac{K_\pm^{eff} RT}{F} (-1 + 2t_+) \end{aligned}$$

Introduisons cette expression dans l'équation du courant électrolytique Eq.2.23, on obtient

$$\begin{aligned} i_e &= \underbrace{-K_e^{eff} \nabla \phi_e}_{\text{conduction de charge}} \quad (2.27) \\ &+ \underbrace{\frac{2RTK_e^{eff}}{F} \left(1 + \frac{d \ln f_\pm}{d \ln C_e} \right) (1 - t^+) \nabla \ln C_e}_{\text{effet de la concentration de Li+ sur le courant ionique}} \end{aligned}$$

Cette équation décrit la relation entre le courant et le potentiel de l'électrolyte pour une solution binaire concentrée. Elle peut être considérée comme la loi d'Ohm modifiée. Le premier terme est équivalent au mouvement des électrons dans un conducteur solide. Le deuxième terme traduit l'effet de la concentration des Li+ sur le courant ionique. On identifie le terme K_D

$$K_D = \frac{2RTK_e^{eff}}{F} \left(1 + \frac{d \ln f_\pm}{d \ln C_e} \right) (t^+ - 1) \quad (2.28)$$

Comme étant la conductivité diffusive de l'électrolyte.

2.2.2. Equilibre de charge

Pour traduire la relation entre le courant de l'électrolyte et la densité de courant de transfert de charge, l'équilibre de charge ionique dans la phase électrolytique s'écrit

$$a_P j_n = \nabla i_e \quad (2.29)$$

Avec j_n est le taux de la réaction d'interface entre l'électrode et l'électrolyte et a_P est l'aire de la surface de la matière active par unité de volume de l'électrode. Dans le cas de particules sphériques, soient ε_s la fraction de matière solide dans l'électrode et R_p le rayon de la particule (identique pour toutes les particules de chaque matériau), a_P s'exprime par,

$$\begin{aligned} a_P &= \frac{\text{surface d'échange totale}}{\text{volume de l'électrode}} \quad (2.30) \\ &= \frac{\text{nombre de particules} \times \text{surface d'une particule}}{\text{volume de l'électrode}} \\ &= \frac{\frac{\text{volume totale du solide}}{\text{volume d'une particule}} \times \text{surface d'une particule}}{\text{volume de l'électrode}} \\ &= \frac{\text{volume de l'électrode}}{\frac{\text{volume totale du solide}}{\text{volume de l'électrode}} \times \frac{\text{surface d'une particule}}{\text{volume d'une particule}}} = \frac{3\varepsilon_s}{R_p} \end{aligned}$$

2.2.3. Conservation de masse des espèces dans l'électrolyte

Appliquons Eq.2.21 sur le cas d'une solution électrolytique binaire, les équations de la conservation des quantités de l'anion et de cation s'écrivent

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial c_+}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon D_+^{app} \nabla c_+ + \varepsilon D_+^{inf.dil} z_+ \frac{F}{RT} c_+ \nabla \phi) + R_+ \\ \varepsilon \frac{\partial c_-}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon D_-^{app} \nabla c_- - \varepsilon D_-^{inf.dil} z_- \frac{F}{RT} c_- \nabla \phi) + R_- \end{cases} \quad (2.31)$$

Soit c_e la concentration de Li dans l'électrolyte. Sous l'hypothèse de l'électro neutralité, la concentration des cations est égale à la concentration des anions et à la concentration de l'électrolyte.

$$z_+ c_+ = z_- c_- = c_e \quad (2.32)$$

Rajoutons Eq.2.32 dans Eq.2.31, revient à écrire

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon D_+^{app} \nabla c_e + \varepsilon D_+^{inf.dil} z_+ \frac{F}{RT} c_e \nabla \phi) + z_+ R_+ \\ \varepsilon \frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon D_-^{app} \nabla c_e - \varepsilon D_-^{inf.dil} z_- \frac{F}{RT} c_e \nabla \phi \right) + z_- R_- \end{cases} \quad (2.33)$$

Sommons les deux équations du système Eq.2.27. On obtient

$$2\varepsilon \frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon (D_+^{app} + D_-^{app}) \nabla c_e + \varepsilon (D_+^{inf.dil} z_+ - D_-^{inf.dil} z_-) \frac{F}{RT} c_e \nabla \phi) + z_+ R_+ + z_- R_- \quad (2.34)$$

D'autre part, en utilisant Eq.2.24, le potentiel électrolytique s'exprime en fonction du courant de l'électrolyte par la relation suivante

$$\frac{\varepsilon F}{RT} c_e \nabla \phi = - \frac{\varepsilon (D_+^{app} - D_-^{app})}{D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-} \nabla c_e - \frac{i_e}{F (D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-)} \quad (2.35)$$

Tenant compte Eq.2.35 dans Eq.2.34, on obtient

$$\begin{aligned} & 2\varepsilon \frac{\partial c_e}{\partial t} \\ &= \nabla \cdot \left(\left(\frac{D_+^{app} D_+^{inf.dil} z_+ + D_+^{app} D_-^{inf.dil} z_- + D_-^{app} D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{app} D_-^{inf.dil} z_-}{D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{D_-^{app} D_+^{inf.dil} z_+ - D_-^{app} D_-^{inf.dil} z_- - D_+^{app} D_+^{inf.dil} z_+ + D_+^{app} D_-^{inf.dil} z_-}{D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-} \right) \varepsilon \nabla c_e \right. \\ & \quad \left. - \left(-\frac{D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-}{D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-} + \frac{2D_+^{inf.dil} z_+}{D_+^{inf.dil} z_+ + D_-^{inf.dil} z_-} \right) \frac{i_e}{F} \right) + z_+ R_+ + z_- R_- \end{aligned} \quad (2.36)$$

Afin d'avoir une idée sur la portion de courant transporté (par déplacement de charge) pour une espèce k en solution, on définit la notion de « nombre de transport » associé à une espèce k . Le nombre de transport t_k de l'espèce k est la fraction de charges transportées par l'ion k dans une solution contenant plusieurs ions affectés par la migration

$$t_k = \frac{z_k C_k M_k}{\sum_j z_j C_j M_j} = \frac{z_k C_k D_k}{\sum_j z_j C_j D_j} \quad (2.37)$$

En particulier

$$t_+ = \frac{z_+ c_+ D_+}{z_+ c_+ D_+ + z_- c_- D_-} \quad (2.38)$$

Et soit D_{\pm}^{eff} le coefficient de diffusion effectif de l'électrolyte pur défini par

$$D_{\pm}^{eff} = \frac{D_{\pm}^{app} D_{\pm}^{inf.dil} z_+ + D_{\pm}^{app} D_{\pm}^{inf.dil} z_-}{D_{\pm}^{inf.dil} z_+ + D_{\pm}^{inf.dil} z_-} \quad (2.39)$$

En utilisant Eq.2.38 et Eq.2.39, Eq.2.36 se réduit à

$$\varepsilon \frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla(\varepsilon D_{\pm}^{eff} \nabla c_e) + \nabla\left(\frac{i_e}{2F}\right) - \nabla\left(\frac{t_+ i_e}{F}\right) + \frac{z_+ R_+}{2} + \frac{z_- R_-}{2} \quad (2.40)$$

D'autre part, la conservation des charges dans l'électrolyte s'écrit

$$z_+ F R_+ + z_- F R_- = \nabla i_e \quad (2.41)$$

Utilisons Eq.2.29 et Eq.2.41 dans Eq.2.40, on obtient

$$\varepsilon \frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla(\varepsilon D_{\pm}^{eff} \nabla c_e) - i_e \nabla\left(\frac{t_+}{F}\right) + (1 - t_+) \frac{a_p}{F} j_n \quad (2.42)$$

Cette équation stipule que le changement de la concentration de Li+ est le résultat de la diffusion (premier terme), de la migration de Li+ dans un champ électrique (deuxième terme), et le changement de concentration induit par les ions Li+ qui quittent et entrent l'électrolyte par l'interface avec la matière active (troisième terme). Le troisième terme disparait pour un volume d'électrolyte non-adjacent à la matière active.

2.2.4. Coefficients effectifs de l'électrolyte dans l'électrode

Pour traiter l'électrode comme étant un matériau homogène, on tient compte de l'effet de la porosité et de la tortuosité des matériaux sur le coefficient de diffusion ionique et de conductivité ionique. Le coefficient de diffusion de l'électrolyte pur doit être supérieur au coefficient de diffusion électrolytique au sein de l'électrode poreuse. La réduction de la diffusivité à l'intérieur du matériau poreux est interprétée par la réduction des trajets de la circulation des ions. La tortuosité est souvent utilisée pour relier la diffusivité effective macroscopique à la diffusivité microscopique dans les pores de l'électrode. Cependant, la tortuosité n'est qu'un moyen pour interpréter la diffusivité effective dans l'électrode poreuse, et n'est pas liée à une propriété géométrique propre à la microstructure.

$$D_e^{eff} = \varepsilon_e^{brugg} D_{\pm}^{eff} = \frac{\varepsilon_e D_{\pm}^{eff}}{\tau_t} \quad (2.43)$$

De même, on définit la conductivité effective

$$K_e^{eff} = \varepsilon_e^{brugg} K_{\pm}^{eff} = \frac{\varepsilon_e K_{\pm}^{eff}}{\tau_t} \quad (2.44)$$

2.3. Equations de transport et de conservation de charges dans l'électrode

2.3.1. Transport de matière

La diffusion des ions dans la matière solide est le mécanisme qui décrit le phénomène de dé/intercalation des ions dans les électrodes poreuses. Ce mode de transport des espèces dans les particules de la matière active (milieux binaires) suit la deuxième loi de Fick appelée loi de conservation (analogie avec les fluides incompressibles). D'après Eq.2.20 et en absence de production interne de matière, la conservation de masse s'écrit

$$\frac{\partial(c_s)}{\partial t} + \operatorname{div}(N) = 0 \quad (2.45)$$

La relation du flux molaire de Li dans la particule avec le gradient de concentration s'écrit (première loi de Fick):

$$N = -D_s \nabla c_s \quad (2.46)$$

Le flux molaire de Li⁺ sur la surface de la particule est lié au courant d'échange à l'interface solide-électrolyte (j_n) par la relation

$$N_{r=R_p} = \frac{j_n}{F} \quad (2.47)$$

Les particules de l'électrode sont généralement représentées par des géométries régulières et en particulier des sphères [66-68, 75]. En coordonnées sphériques, l'équation de conservation dans une particule sphérique s'écrit:

$$\begin{cases} \frac{\partial(c_s)}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) = 0 \\ -D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = N_{r=R_p} = \frac{j_n}{F} \end{cases} \quad (2.48)$$

Avant que la décharge de la cellule commence (t=0s), la concentration dans toute la particule est constante

$$c_s(r, t = 0) = \text{constante} = c_{s,0} \quad (2.49)$$

2.3.2. Densité et conservation de courant

La densité de courant dans la phase solide s'exprime par la loi d'Ohm

$$i_s = -K_s^{eff} \underbrace{\nabla \phi_s}_{\text{chute de tension à travers l'électrode}} \quad (2.50)$$

Généralement l'électrode est composée de plusieurs matériaux: matière active, liant, matière conductrice,... La conductivité effective de l'ensemble est égale à la somme des conductivités de chaque composant multipliée par sa proportion

$$K_s^{eff} = \sum_j x_j K_{s,j} \quad (2.51)$$

Dans le cas d'une électrode poreuse constituée d'un seul matériau solide conducteur de

fraction volumique ε_s et de conductivité K_s , la conductivité effective est égale au produit de ε_s et K_s

$$K_s^{eff} = \varepsilon_s K_s \quad (2.52)$$

L'équation de conservation de courant s'écrit

$$\nabla i_s + a_p j_n = 0 \quad (2.53)$$

2.4. Cinétique des réactions

Quand les ions lithium atteignent la surface de la particule de l'électrode, la réaction de transfert de charge se produit, correspondant à l'insertion ou à l'extraction du lithium dans la matière active. Elle est gouvernée par la loi cinétique de Butler-Volmer qui relie la densité de courant d'échange à la surtension η .

On note j_a le courant anodique (courant d'oxydation) qui correspond au transfert de l'électron de la solution à l'électrode. Il s'exprime par

$$j_a = F k_a c_{s,surf} \exp\left(\frac{\alpha_a}{RT} F(\phi_s - \phi_e)\right) \quad (2.54)$$

On note également j_c le courant cathodique (courant de réduction) qui correspond au transfert de l'électron de l'électrode à la solution. Il s'exprime par

$$j_c = -F k_c c_e (c_{s,max} - c_{s,surf}) \exp\left(-\frac{\alpha_c}{RT} F(\phi_s - \phi_e)\right) \quad (2.55)$$

α_a et α_c sont respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique de la réaction et vérifient

$$\alpha_a + \alpha_c = 1 \quad (2.56)$$

Soit j_n le taux de la réaction. Il est égal à la somme du courant anodique et du courant cathodique.

$$j_n = j_a + j_c \quad (2.57)$$

j_c et j_c sont strictement positifs. La fonction logarithme de leurs expressions donne

$$\begin{cases} \frac{\alpha_a F}{RT} (\phi_s - \phi_e) = \ln\left(\frac{j_a}{F}\right) - \ln(F k_a c_{s,surf}) \\ -\frac{\alpha_c F}{RT} (\phi_s - \phi_e) = \ln\left(\frac{|j_c|}{F}\right) + \ln(F k_c c_e (c_{s,max} - c_{s,surf})) \end{cases} \quad (2.58)$$

Or, à l'équilibre,

$$j_a = |j_c| = j_0 \quad (2.59)$$

Par conséquent à l'équilibre,

$$\begin{cases} \phi_s - \phi_e = U_p^\theta = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{k_c c_e (c_{s,max} - c_{s,surf})}{k_a c_{s,surf}} \right] \\ j_0 = F k_a^{\alpha_a} k_c^{\alpha_a} c_{s,surf}^{\alpha_c} c_e^{\alpha_a} (c_{s,max} - c_{s,surf})^{\alpha_a} \end{cases} \quad (2.60)$$

La surtension est égale à l'écart du potentiel de l'électrode par rapport à son potentiel standard

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U_p^\theta \quad (2.61)$$

On montre alors que hors équilibre,

$$\begin{cases} j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a}{RT} F\eta\right) \\ j_c = -j_0 \exp\left(-\frac{\alpha_c}{RT} F\eta\right) \end{cases} \quad (2.62)$$

On obtient alors l'expression du courant d'interface (Doyle, et al.)

$$\begin{cases} j_n = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right) \\ \alpha_a = \alpha, \alpha_c = 1 - \alpha \\ j_0 = F k c_{s,surf}^{1-\alpha} c_e^\alpha (c_{s,max} - c_{s,surf})^\alpha \\ k = k_a^{1-\alpha} k_c^\alpha \\ \eta = \phi_s - \phi_e - U_p^\theta \end{cases} \quad (2.63)$$

2.5. Cas de plusieurs matériaux dans la matière active

Afin d'augmenter la capacité tout en assurant sa stabilité, les électrodes se composent de deux (voire plusieurs) matériaux hôtes capables d'assurer l'insertion et l'extraction du lithium. P. Albertus [11] a développé un modèle mathématique permettant de traiter plusieurs matériaux actifs dans la même électrode.

Pour une électrode positive composée de LMO et NMC, la densité du courant de l'électrode est égale à

$$\nabla i_{s,p} + a_{p,LMO} j_{n,LMO} + a_{p,NMC} j_{n,NMC} = 0 \quad (2.64)$$

Les courants d'échange se déterminent de la même manière qu'une électrode composée d'un seul matériau actif.

2.6. Conditions aux limites

2.6.1. Schématisation de la cellule

Soit une cellule électrochimique constituée de deux électrodes entre lesquelles il y a un séparateur. Les électrodes sont des matériaux poreux dont les pores sont remplis d'électrolyte. La phase solide de l'électrode positive est composée de deux matériaux différents à fractions volumiques égales (voir la figure 2.1). Les équations sont discrétisées en deux dimensions: la dimension de la cellule (macroscopique) repérée par la coordonnée x, et la dimension radiale de la particule (microscopique) identifiée par la coordonnée r.

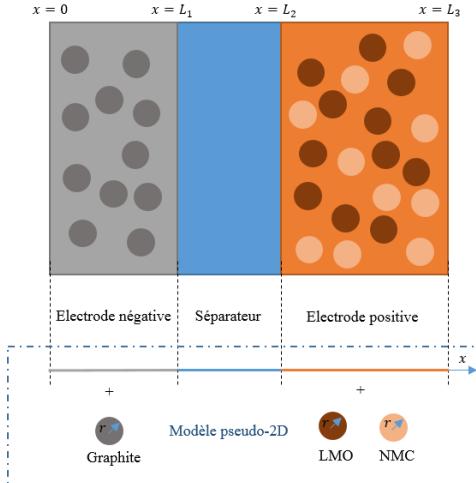


Figure 2.1: Modèle Pseudo 2D de l'électrode poreuse

2.6.2. Conditions aux limites de l'électrolyte

L'électrolyte reste confiné dans la cellule. Ceci implique que le flux électrolytique à travers les membranes externes s'écrit

$$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_3} = 0 \quad (2.65)$$

Le gradient de potentiel est également nul à travers les surfaces externes c.à.d.

$$\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (2.66)$$

La condition de continuité de flux des ions diffusé à travers les membranes internes de la cellule (surfaces de contact des composants) s'exprime par

$$D_{e,n}^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_1^-} = D_{e,sep}^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_1^+}, \quad (2.67)$$

$$D_{e,sep}^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_2^-} = D_{e,p}^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_2^+} \quad (2.68)$$

La condition de continuité du courant électrolytique à travers les membranes s'exprime par

$$K_{e,n}^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_1^-} = K_{e,sep}^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_1^+}, \quad (2.69)$$

$$K_{e,sep}^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_2^-} = K_{e,p}^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_2^+} \quad (2.70)$$

2.6.3. Conditions aux limites de la phase solide

La condition aux limites correspondant au courant continu (CC) appliqué à travers les bornes de la cellule au cours de la charge/décharge est décrite par l'équation suivante

$$\phi_s|_{x=0} = 0, -K_{s,p}^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=L_3} = \frac{I}{A} \quad (2.71)$$

Le courant de la phase solide est nul à travers le séparateur. Ceci implique que

$$-K_{s,n}^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=L_1^+} = -K_{s,p}^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=L_2^-} = 0 \quad (2.72)$$

3. Modélisation et validation expérimentale

3.1. Modélisation

Pour simuler le comportement électrochimique de la cellule, les équations développées (tableau 2.1) sont implémentées à l'aide d'un code de calcul par éléments finis (COMSOL Multiphysics). Aucune réaction parasitaire n'a été considérée. Les équations comprennent :

- (i) le transport par diffusion et migration d'espèces ioniques dans une solution électrolytique binaire concentrée de sel de LiPF6 1 M dans 1:1 EC:DEC (en poids) de solvant (Eq.2.27) ;
- (ii) la conservation des espèces chargées dans l'électrolyte (Eq.2.42) ;
- (iii) équilibre de charge dans l'électrolyte (Eq.2.29) et dans la matière active (Eq.2.53) ;
- (iv) le transport par diffusion du lithium intercalé en phase solide (Eq.2.48),
- (v) la réaction de dé/intercalation sur l'interface électrode/électrolyte décrite par l'équation de Butler-Volmer (Eq.2.63) ;
- (vi) la théorie des électrodes multi-matériaux pour tenir compte que l'électrode positive est composée de 50% de NMC et 50% de LMO en fraction volumique (Eq.2.64).

La concentration maximale de chaque composant est calculée en fonction de sa capacité et de sa densité théorique

$$c_{s,i,max} = \frac{3600[s]SC_i[\text{mAh.g}^{-1}]\rho_i[\text{kg.m}^{-3}]}{F[\text{C.mol}^{-1}]}, i = n, \text{NMC}, \text{LMO} \quad (2.73)$$

On en déduit que les concentrations initiales pour NMC et LMO correspondant à

$$c_{s,i,0} = \text{SOC}_{min,i} c_{s,i,max}, i = \text{NMC}, \text{LMO} \quad (2.74)$$

$\text{SOC}_{min,i}$ sont déterminées par ajustement avec les courbes expérimentales ($\frac{dV}{dQ}$ en fonction de la capacité déchargée cumulée Q) (figure 2.2).

Les potentiels d'équilibre de chaque matériau ont été caractérisés expérimentalement (Renault) et sont représentés en fonction de la stoechiométrie de chaque électrode dans la figure 2.3.

Les paramètres utilisés dans le modèle électrochimique sont résumés dans le tableau 2.1.

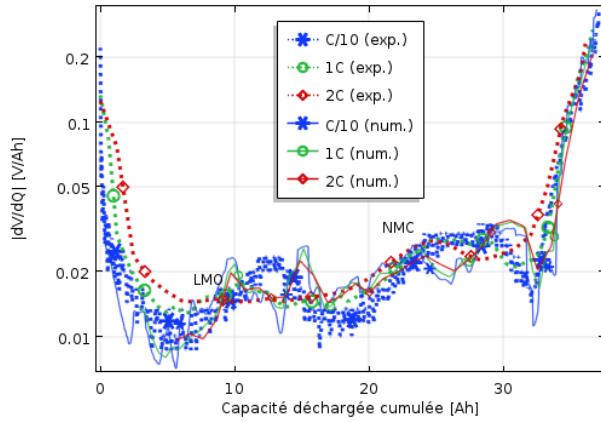


Figure 2.2: variation de la dérivée de la tension par rapport à la capacité en fonction de la capacité déchargée cumulée.

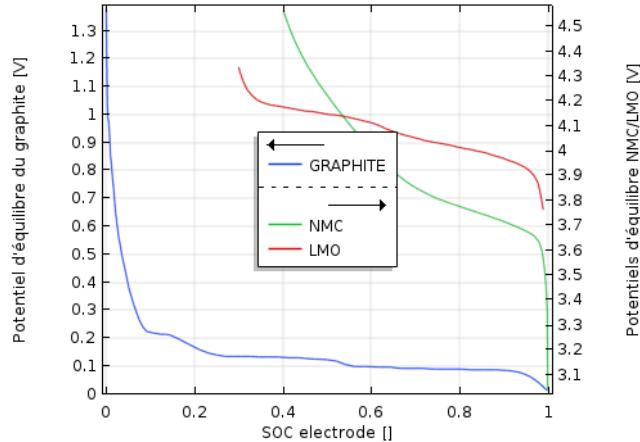


Figure 2.3: Potentiels d'équilibre du graphite, NMC et LMO en fonction de la stœchiométrie utilisés dans le modèle numérique de l'électrode poreuse.

Tableau 2.1: Paramètres du modèle électrochimique

(Sup.: Données fournies par le fournisseur, A.: Ajuster pour la simulation, E1.: Expérimental par des tests sur des cellules boutons, E2.: Expérimental par Microcopie électronique à balayage, E3.: Expérimental par Potentiostatic Intermittent Titration Technique, E4.: Expérimental par des tests d'impédance)

Brugg.	1,5	[77]
T_0 [°C]	298	
V_{min}	3	
I_{IC}	$-37[A]/A$	

3.2. Résultats et discussion

3.2.1. Tension de la cellule et potentiels d'équilibre en décharge

La figure 2.4 montre une comparaison du profil de tension du modèle électrochimique par rapport aux résultats expérimentaux utilisant des décharges à courant continu C/10, 1C et 2C jusqu'à 3V. Un régime de décharge 1C correspond à une décharge complète de la cellule pendant une heure alors qu'un régime de décharge égale à aC (' a ' une constante strictement positive) correspond à une décharge pendant $1/a$ heures.

Les résultats numériques sont corrélés avec les résultats expérimentaux. La polarisation au début de la décharge est plus importante pour les taux de décharge élevés ; ceci s'explique par la résistance de la cellule aux grandes variations de courant. La température ambiante est égale à T_0 . On ne tient pas compte des variations de la température de la batterie due au passage du courant car on suppose que la cellule est suffisamment refroidie pour maintenir sa température constante.

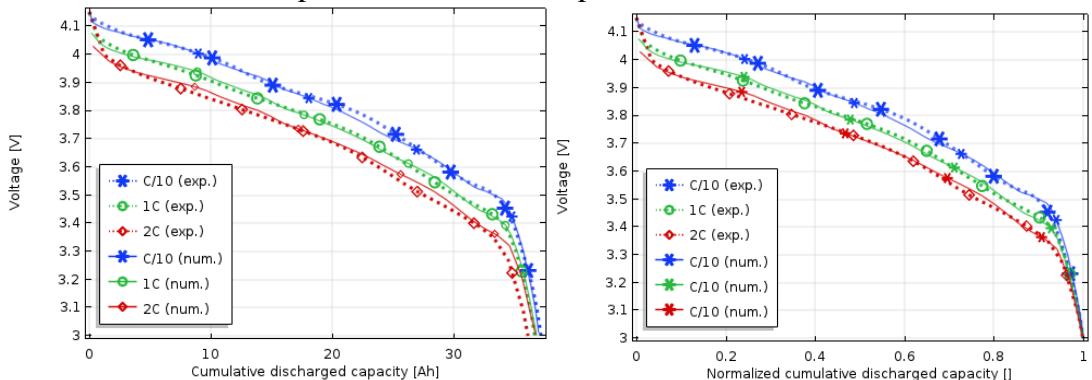


Figure 2.4: Comparaison des profils de tension par rapport à la capacité déchargée cumulée (à gauche) et par rapport à la capacité déchargée cumulée normalisée (à droite) du sous-modèle électrochimique par rapport aux résultats expérimentaux obtenus avec les courants de décharge C/10, 1C et 2C.

3.2.2. Concentration du lithium dans les particules des électrodes

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'étude de la variation de la concentration du lithium dans chaque matériau en fonction des positions x des particules (suivant leur épaisseur) en fonction du temps. Etant donné que les concentrations sont calculées en fonction de la dimension de la particule (qui est une extra-dimension non représentée dans le modèle), seulement des valeurs effectives de la concentration seront retenues dans les équations à l'échelle de l'électrode : la concentration moyenne dans la particule de coordonnée x dans l'électrode, la concentration de la surface de la particule et la concentration au centre.

La figure 2.5 montre le profil de la concentration dans l'électrode négative (graphite). La variation de la concentration en fonction du temps montre que la concentration diminue lors de la décharge car la particule est en état d'extraction. En plus, l'écart entre la concentration moyenne, surfacique et centrale est faible. Cet écart montre le gradient de concentration qui pourrait exister au sein de la particule et qui fait apparaître

des contraintes mécaniques [72].

En outre, les concentrations moyenne, surfacique et centrale du NMC et du LMO varient légèrement l'une par rapport à l'autre. Leurs variations par rapport au temps ne sont pas linéaires comme dans le cas du graphite car l'électrode positive est composée de deux matériaux contrairement à l'électrode négative. Cependant, la concentration surfacique est légèrement inférieure à la concentration au centre car les particules en NMC et en LMO sont en état d'insertion.

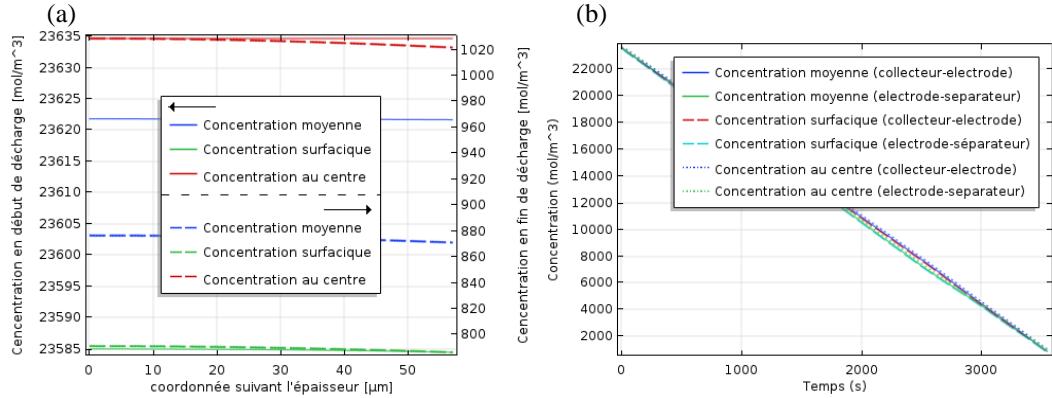


Figure 2.5: Variation de la concentration moyenne et surfacique du lithium dans les particules en graphite en fonction (a) de la position par rapport au collecteur négatif au début et à la fin de la décharge (b) du temps à l'interface du collecteur négatif et le séparateur en régime 1C.

La distribution de la concentration dans chaque matériau permet de déduire la stœchiométrie du lithium en fonction du temps définie par

$$SOC_n = \frac{3}{L_1 R_{p,n}^3} \int_0^{L_1} \int_0^{R_{p,n}} r^2 \frac{c_{s,n}}{c_{s,n,max}} dr dx \quad (2.75)$$

$$SOC_i = \frac{3}{(L_3 - L_2) R_{p,i}^3} \int_{L_1+L_2}^{L_1+L_2+L_3} \int_0^{R_{p,i}} r^2 \frac{c_{s,i}}{c_{s,i,max}} dr dx, i = NMC, LMO \quad (2.76)$$

Ainsi que l'état de charge de la cellule

$$SOC_{cell} = \frac{Q_{bat} - Q(t)}{Q_{bat}} \quad (2.77)$$

$$Q(t) = \frac{1}{(L_3 - L_2)} \int_{L_1+L_2}^{L_1+L_2+L_3} \left(\frac{3}{R_{p,NMC}^3} \int_0^{R_{p,NMC}} r^2 (c_{s,NMC} - c_{s,NMC,0}) dr + \frac{3}{R_{p,LMO}^3} \int_0^{R_{p,LMO}} r^2 (c_{s,LMO} - c_{s,LMO,0}) dr \right) dx \quad (2.78)$$

La variation de la stœchiométrie de lithium dans l'électrode négative est linéaire contrairement au NMC et au LMO dans l'électrode positive (figure 2.7). Les particules en LMO se chargent complètement en lithium avant la décharge complète de la cellule et les particules de NMC continuent à se charger en lithium.

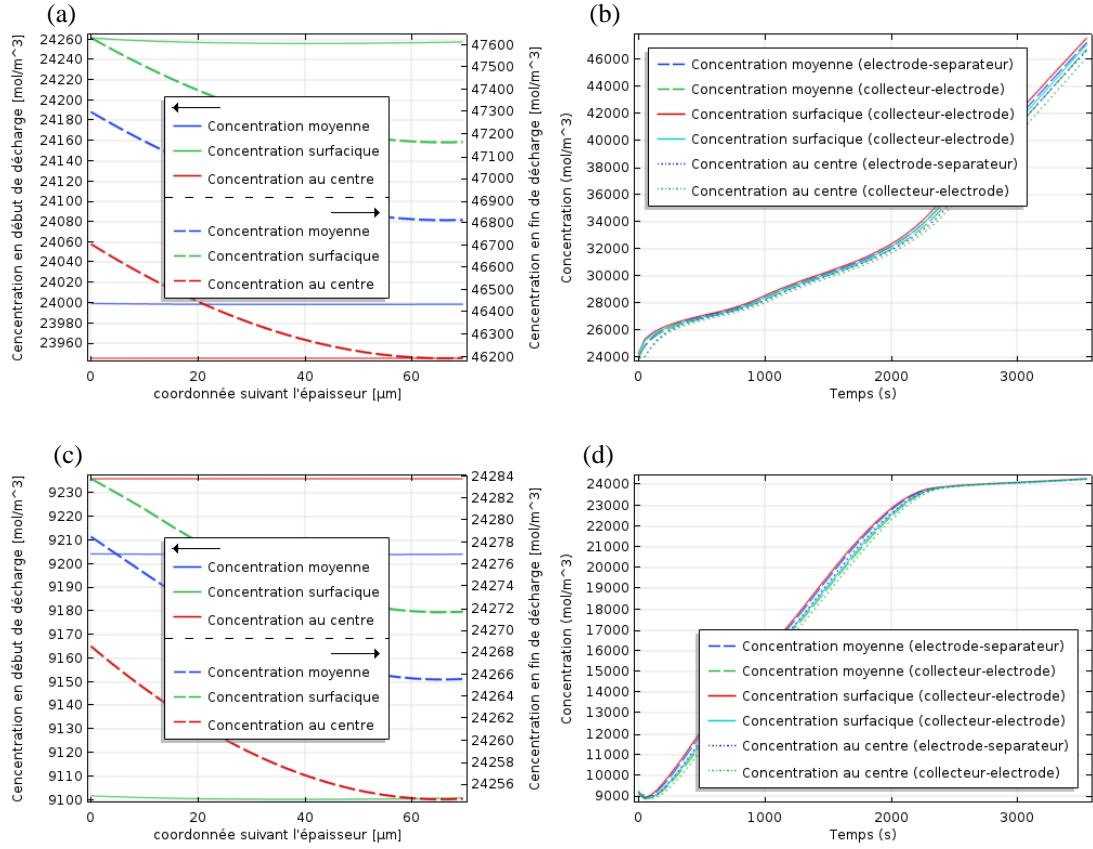


Figure 2.6: Variation de la concentration moyenne et surfacique du lithium dans les particules en NMC (respectivement LMO) en fonction (a) (respectivement (c)) de la position par rapport au collecteur positif au début et à la fin de la décharge (b) (respectivement (d)) du temps à l'interface du collecteur positif et le séparateur

La surtension (figure 2.7) de chaque matériau est quasiment constante en fonction de l'épaisseur de l'électrode. Ce résultat peut justifier l'invariabilité du flux de lithium entrant/sortant vers/de la particule dans certaines études [75].

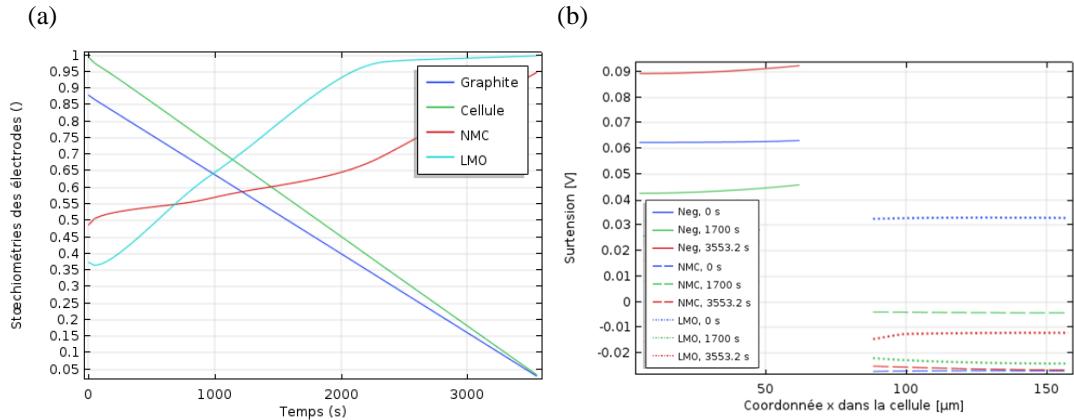


Figure 2.7: (a) SOC de la cellule et stoechiométries des électrodes en fonction du temps, (b) Surtension en fonction de la coordonnée x en début, au milieu et à la fin de la décharge.

3.2.3. Potentiel et concentration de l'électrolyte

La figure 2.8 montre que la concentration du lithium dans l'électrolyte varie légèrement par rapport à la concentration initiale (1000 mol/m³). En revanche, la concentration de l'électrolyte en contact avec les particules de l'électrode négative est

supérieure à celle de l'électrolyte en contact avec les particules positives en fin de la décharge. En effet, les ions sont diffusés depuis les particules négatives vers l'électrolyte, puis ils sont transportés par migration et diffusion dans l'électrolyte vers les particules positives.

La distribution du potentiel de l'électrolyte varie légèrement par rapport à x à t donnée: un écart de 0.012[V] est enregistré entre les deux extrémités de la cellule. Une polarisation importante de l'électrolyte pendant les dernières 1000s de la décharge. En effet, cette allure est due à la condition limite ($\phi_{s,n} = 0$) du potentiel solide dans l'électrode négative.

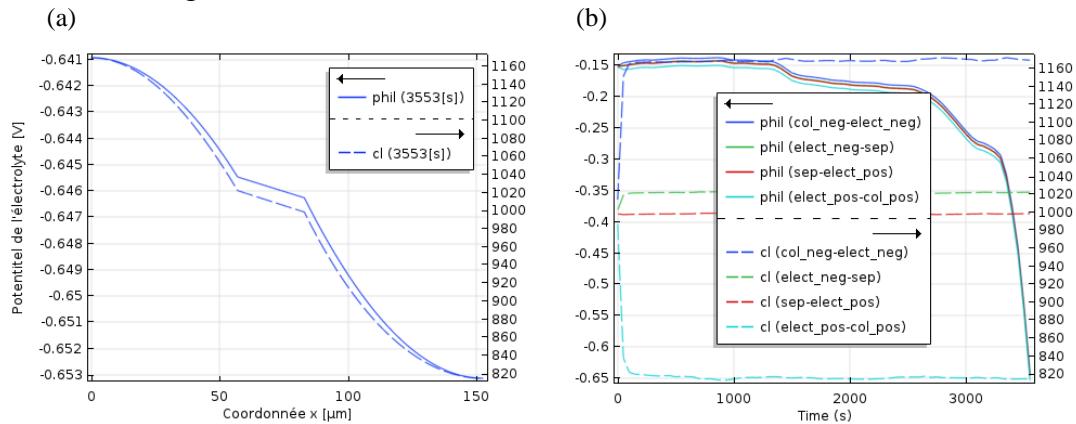


Figure 2.8: Variation de la concentration et du potentiel de l'électrolyte en fonction (a) de la coordonnée x au début et à la fin de la décharge (b) du temps à 1C en (point 1= frontière collecteur négatif et électrode négative, point2= frontière électrodes négative séparateur, point3= frontière séparateur électrodes positive, point4= frontière électrode positive collecteur positif)

4. Conclusions

Ce chapitre constitue une synthèse de l'électrochimie liée à la modélisation d'une décharge d'une batterie lithium ion. La théorie abordée a été appliquée et validée sur le cas d'une cellule Pouch pendant une décharge à courant constant. Les résultats montrent l'existence d'un gradient de concentration dû au transfert des ions lithium entre la matière active et l'électrolyte. Par analogie avec la thermique, ce gradient peut être responsable des contraintes dans le matériau. Pour cela, dans le chapitre suivant on s'intéresse à l'étude de la réponse chimique mécanique et thermique d'une particule au cours d'un cycle de charge et décharge.

Tableau 2.2: Mise en équation du problème électrochimique

Equations	$\Gamma_{x=0}$	Anode	$\Gamma_{x=L_1}$	Sep	$\Gamma_{x=L_2}$	Cathode	$\Gamma_{x=L_3}$
Échelle de l'électrode poreuse							
Conservation des espèces Li+ dans l'électrolyte	$\frac{\partial C_e}{\partial x} = 0$						$\frac{\partial C_e}{\partial x} = 0$
Conservation des charges dans l'électrolyte	$\frac{\partial \phi_e}{\partial x} = 0$						$\frac{\partial \phi_e}{\partial x} = 0$
Conservation des charges dans la phase solide	$\phi_{s,n} = 0$	$i_{s,n} = -K_{s,n}^{eff} \nabla \phi_{s,n}$	$\left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right _{x=L_1^+} = 0$	$\left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right _{x=L_2^-} = 0$		$i_{s,p} = -K_{s,p}^{eff} \nabla \phi_{s,p}$	$i_{s,p} = \frac{I}{A}$
Propriétés effectives							
Echelle de la particule							
Cinétique électrochimique et courant d'interface		$j_{n,n} = j_{0,n} \left(\exp \left(\frac{\alpha_n F}{RT} \eta_n \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha_n)F}{RT} \eta_n \right) \right)$ $\eta_n = \phi_{s,n} - \phi_e - U_{ref,n}$		$j_{n,sep} = 0$		$j_{n,LMO} = j_{0,LMO} \left(\exp \left(\frac{\alpha_p F}{RT} \eta_{LMO} \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha_p)F}{RT} \eta_{LMO} \right) \right)$ $j_{n,NMC} = j_{0,NMC} \left(\exp \left(\frac{\alpha_p F}{RT} \eta_{NMC} \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha_p)F}{RT} \eta_{NMC} \right) \right)$ $\eta_{LMO} = \phi_{s,p} - \phi_e - U_{ref,LMO}$	

		$j_{0,n} = F c_{s,surf,n}^{1-\alpha_n} c_e^{\alpha_n} (c_{s,n,max} - c_{s,n,surf})^{\alpha_n}$			$\eta_{NMC} = \phi_{s,p} - \phi_e - U_{ref,NMC}$	
		$\nabla i_{s,n} + a_{p,n} j_{n,n} = 0$			$j_{0,LMO} = F c_{s,LMO,surf}^{1-\alpha_p} c_e^{\alpha_p} (c_{s,LMO,max} - c_{s,LMO,surf})^{\alpha_p}$	
					$j_{0,NMC} = F c_{s,NMC,surf}^{1-\alpha_p} c_e^{\alpha_p} (c_{s,NMC,max} - c_{s,NMC,surf})^{\alpha_p}$	
					$\nabla i_{s,p} + a_{p,LMO} j_{n,LMO} + a_{p,NMC} j_{n,NMC} = 0$	
Conservation des Li+ dans la phase solide de l'électrode		$\frac{\partial(c_{s,n})}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,n} r^2 \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r} \right) = 0$			$\frac{\partial(c_{s,LMO})}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{s,LMO} r^2 \frac{\partial c_{s,LMO}}{\partial r} \right) = 0$	
Conditions aux limites de la particule		$-D_{s,n} \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r} \Big _{r=R_n} = \frac{j_{n,n}}{F}$			$-D_{s,LMO} \frac{\partial c_{s,LMO}}{\partial r} \Big _{r=R_{p,LMO}} = \frac{j_{n,LMO}}{F}$	
		$-D_{s,n} \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r} \Big _{r=0} = 0$			$-D_{s,NMC} \frac{\partial c_{s,NMC}}{\partial r} \Big _{r=R_{p,NMC}} = \frac{j_{n,NMC}}{F}$	
		$c_{s,n}(x, t=0) = c_{s,n,0}$			$-D_{s,LMO} \frac{\partial c_{s,LMO}}{\partial r} \Big _{r=0} = 0$	
					$-D_{s,NMC} \frac{\partial c_{s,NMC}}{\partial r} \Big _{r=0} = 0$	
					$c_{s,LMO}(x, t=0) = c_{s,LMO,0}$	
					$c_{s,NMC}(x, t=0) = c_{s,NMC,0}$	

Chapitre 3

Analyse de la réponse couplée thermo-mécanique-chimique d'une particule de batterie lithium-ion au cours d'un cycle de charge-décharge

Ce chapitre propose un modèle couplé mécanique, thermique et chimique pour les particules d'électrode constituées de graphite, de LMO (oxyde de manganèse) et de NMC (oxyde de lithium, manganèse, cobalt) soumises à un courant de charge-décharge. À cette fin, le système d'équations est établi à l'aide de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles. La simulation numérique est réalisée grâce au logiciel COMSOL. Une analyse paramétrique portant sur le coefficient de diffusion, la rigidité des particules, le rayon des particules et la vitesse du courant est effectuée.

1. Introduction

Développer des batteries sûres à haute capacité énergétique et à longue durée de vie est un enjeu clé pour l'industrie automobile dans la conception des véhicules électriques et hybrides. Pour cela, la prédiction de la réponse couplée des batteries pendant un cycle de charge-décharge est un sujet pertinent. En fait, pendant un cycle de charge-décharge, le volume global d'une cellule varie avec l'état de charge [10] pour différentes raisons :

- (i) la dilatation et la contraction de matériaux hôtes générées par le changement de la concentration des ions dans les particules suite à la de/intercalation du lithium ;
- (ii) la variation de la pression interne dans le boîtier de la batterie (module) en fonction de sa conception [9] ;
- (iii) les gradients de température [8]. Dans la littérature, les contraintes sont analysées pour prédire les fissures dans les particules [22,77]. D'autres chercheurs ont analysé la variation des rayons de particules libres de contraintes à la surface [10,28] en négligeant l'effet des charges mécaniques externes sur la cellule.

Le but de notre étude est de développer un modèle couplé thermo-mécanique-chimique capable de prédire la réponse locale d'une cellule lithium-ion au cours d'un cycle de charge-décharge en tenant compte de diverses conditions d'opération. Les équations de la thermodynamique sont utilisées pour établir les équations du problème

de l'insertion et de l'extraction du lithium à l'intérieur / à l'extérieur de la particule. L. Anand dans [78] a développé des équations pour la diffusion des espèces, associées à des grandes déformations élasto-plastiques. Le même auteur [79] a développé une théorie pour les grandes déformations élasto-viscoplastiques. X. Zhang et Z. Zhong [80] ont établi un modèle cohérent d'un point de vue thermodynamique traitant les problèmes couplés thermomécaniques chimiques, mais leur étude n'a pas été illustrée par des exemples d'applications sur des batteries lithium-ion.

Dans ce chapitre, les équations du modèle sont discrétisées et résolues par la méthode des éléments finis. Les résultats numériques du sous-modèle électrochimique sont validés par comparaison aux mesures expérimentales sur une cellule Pouch.

2. Rappel de la thermodynamique des processus irréversibles

Une particule isolée d'une électrode est considérée comme un milieu continu occupant à $t = 0$ une configuration de référence Ω_0 et de frontière $\partial\Omega_0$. Elle est constituée de points matériels identifiés à leurs positions \underline{X} dans Ω_0 . À l'instant t , la particule occupe un domaine $\Omega(t)$ de frontière $\partial\Omega(t)$ où le point matériel \underline{X} occupe la position \underline{x} . L'hypothèse d'une petite transformation en présence d'échange de matière avec l'environnement est prise en compte. Dans le cas des batteries lithium-ion, l'échange s'illustre par la diffusion d'ions lithium depuis/vers les particules de la matière active des électrodes. L'évolution du milieu sous l'action de contraintes mécaniques, thermiques ou chimiques peut être supposée comme une succession d'états d'équilibre. Cela signifie que cette évolution est telle qu'elle peut être définie par les caractéristiques thermodynamiques de ses états d'équilibre successifs. La particule unique est supposée être un système thermodynamique de sorte qu'une énergie interne et une entropie puissent lui être associées, comme décrit par la première et la deuxième loi de la thermodynamique. Ces fonctions sont des quantités extensives (c'est-à-dire des fonctions additives proportionnelles à la masse du système) [81].

2.1. Variables d'état

À l'équilibre, l'état thermodynamique d'un milieu continu peut être complètement caractérisé au moyen de quantités physiques indépendantes appelées variables d'état. L'état d'un matériau à l'équilibre soumis à une modification de la quantité de matière est totalement défini par sa température T , la concentration de lithium dans le matériau ajouté / extraite exprimée par c et le tenseur de déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}$.

2.2. Expression de l'énergie libre

L'énergie libre d'un système soumis à une variation de concentration et de température est donnée par :

$$\begin{aligned}
\rho\Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}, c, T) = & \underbrace{\frac{1}{2}\underline{\underline{\varepsilon}}:\underline{\underline{\varepsilon}}}_{(1)} + \underbrace{\mu_0 c}_{(2)} + \underbrace{\frac{1}{2}k_{ch}(c - c_0)^2}_{(3)} \\
& + \underbrace{\rho C_p(T - T_0) - \rho C_p T \log\left(\frac{T}{T_0}\right)}_{(4)} - \underbrace{\rho S_0 T}_{(5)} \\
& + \underbrace{RTc \left(\log\left(c \frac{\mathcal{M}_m}{\rho_m}\right) - 1 \right)}_{(6)}
\end{aligned} \tag{3.1}$$

Le terme 1 correspond à l'énergie mécanique (ou au travail des forces internes) [81]. Le terme 2 correspond à l'énergie due à la variation de la quantité de matière lorsque le système est à l'équilibre [79]. M. Peigney [82] a introduit la contribution chimique dans l'expression de l'énergie interne par le terme 3. Compte tenu des faibles variations de température [81], l'énergie thermique du système est exprimée par le terme 4. Le terme 5 correspond à l'énergie liée à l'entropie initiale du système [81]. Enfin, le couplage thermochimique est exprimé par le terme 6 [79].

Par la suite, le premier et le second principe de la thermodynamique sont appliqués pour la détermination des équations d'état.

2.3. Premier principe de la thermodynamique

Le bilan global de l'énergie totale est exprimé par [79]:

$$\begin{aligned}
\overline{\int_{\Omega} \rho \omega d\nu} = & \int_{\partial\Omega} (\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n}) \underline{\dot{x}} ds + \int_{\Omega} \underline{f} \cdot \underline{\dot{x}} d\nu - \int_{\partial\Omega} \underline{q} \cdot \underline{n} ds + \int_{\Omega} r d\nu \\
& - \int_{\partial\Omega} \underline{\mu} \underline{j} \cdot \underline{n} ds
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Le lecteur peut se référer à la section "liste de symboles" pour la signification des variables. Cette équation exprime le fait que la variation totale de l'énergie interne du système est égale à la somme du travail des forces surfaciques, du travail des forces volumiques, de la chaleur échangée (dû à l'échange avec l'environnement aux sources de chaleur) et l'énergie dû au flux de matière. Cette équation souligne également le fait que le processus de dé/intercalation du lithium considère la diffusion comme étant le processus de transport de matière, non pas comme dans l'électrolyte où le transport de la matière s'effectue à la fois par migration et par diffusion. Par conséquent, l'énergie due au flux de matière tient compte du potentiel chimique et non pas du potentiel électrochimique.

L'application du théorème de Green conduit à :

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega} \left(\rho \dot{\omega} - \left(\operatorname{div}(\underline{\underline{\sigma}}) + \underline{f} \right) \underline{\dot{u}} - \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\varepsilon}} - \operatorname{div}(\underline{q}) - r + \mu \operatorname{div}(\underline{j}) \right. \\
\left. + \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu \right) d\nu = 0
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Eq.3.3, valable pour tout sous-système $\Omega(t)$, est déduite à l'aide de l'équation de conservation de la matière (Eq.3.42) et de l'équation d'équilibre (Eq.3.43). La forme locale objective du premier principe est donnée par :

$$\rho\dot{\omega} = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\epsilon}} - \operatorname{div}(\underline{q}) + r + \mu\dot{c} - \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu \quad (3.4)$$

C'est le premier principe de la thermodynamique qui exprime la variation de la densité de l'énergie interne. Cette équation met en évidence les trois sources de variation de l'énergie interne : la puissance mécanique des forces internes, la puissance calorifique et la puissance due à la variation de la quantité de la matière.

2.4. Second principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique (l'inégalité de Clausius-Duhem) caractérise et quantifie l'aspect irréversible et dissipatif des évolutions du système. Puisque la production d'entropie à l'intérieur du système doit être positive, la variation totale de l'entropie doit être supérieure ou égale à l'entropie dans le cas réversible (chaleur reçue par la température), ce qui s'écrit comme suit :

$$\overline{\int_{\Omega} \rho S dv} \geq - \int_{\partial\Omega} \frac{\underline{q} \cdot \underline{n}}{T} ds + \int_{\Omega} \frac{r}{T} dv \quad (3.5)$$

Où S est la densité d'entropie. La production d'entropie est strictement positive en cas de présence d'irréversibilité et nulle en cas d'évolutions réversibles. La forme locale s'écrit comme suit :

$$\rho\dot{S} \geq -\operatorname{div}\left(\frac{\underline{q}}{T}\right) + \frac{r}{T} \quad (3.6)$$

2.5. Dissipation

Pour écrire la dissipation, nous combinons les deux équations du premier et du deuxième principe de la thermodynamique (Eq.3.4 et Eq.3.6). Commençons par utiliser le premier principe dans le terme de droite de l'inégalité d'entropie :

$$\begin{aligned} -\operatorname{div}\left(\frac{\underline{q}}{T}\right) + \frac{r}{T} &= \frac{1}{T} \left(-\operatorname{div}(\underline{q}) + r \right) + \frac{1}{T^2} \underline{q} \cdot \underline{\nabla} T \\ &= \rho\dot{\omega} - \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\epsilon}} - \mu\dot{c} + \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu + \frac{1}{T^2} \underline{q} \cdot \underline{\nabla} T \end{aligned} \quad (3.7)$$

En multipliant par la température, l'inégalité de Clausius-Duhem est réécrite comme suit :

$$\rho T \dot{S} \geq \rho\dot{\omega} - \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\epsilon}} - \mu\dot{c} + \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu + \frac{1}{T} \underline{q} \cdot \underline{\nabla} T \quad (3.8)$$

L'énergie libre (et l'énergie de Helmholtz) est donnée en fonction de l'énergie interne par la relation

$$\Psi = \omega - TS \quad (3.9)$$

Par conséquent, la variation de l'énergie libre peut être écrite en fonction de la variation de l'énergie interne, de la variation de la température et de la variation de l'entropie de la manière suivante :

$$\dot{\Psi} = \dot{\omega} - \dot{T}S - T\dot{S} \quad (3.10)$$

Si on remplace l'énergie interne par l'énergie libre, la dissipation totale est finalement donnée par

$$\rho(\dot{\Psi} + \dot{T}S) - \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\varepsilon}} - \mu \dot{c} + \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu + \frac{1}{T} \underline{q} \cdot \underline{\nabla} T = -\mathcal{D} \leq 0 \quad (3.11)$$

Où \mathcal{D} est la dissipation du matériau somme de :

1- Dissipation intrinsèque du matériau

$$D_1 = -(\dot{\omega} - T\dot{S}) + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\varepsilon}} + \mu \dot{c} = -\rho(\dot{\Psi} + \dot{T}S) + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\varepsilon}} + \mu \dot{c} \quad (3.12)$$

Cette dissipation est interprétée comme la partie due aux mécanismes internes mécaniques et chimiques de dissipation sous forme de chaleur.

2- Dissipation thermique

$$D_2 = -\frac{1}{T} \underline{q} \cdot \underline{\nabla} T \quad (3.13)$$

La dissipation thermique représente la chaleur produite par le système en raison du gradient de température.

3- Dissipation chimique

$$D_3 = -\underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu \quad (3.14)$$

La dissipation chimique est le produit du flux du matériau par le gradient de température. Cette expression est analogue à la dissipation thermique. En effet, les ions reçus par la particule ont tendance à se propager depuis les zones à forte concentration vers les zones à faible concentration.

Les dissipations étant de natures physiques complètement différentes, l'inégalité de Clausius-Duhem devient plus restrictive en admettant la positivité de chacune d'elles, à savoir :

$$D_1 \geq 0, D_2 \geq 0, D_3 \geq 0 \quad (3.15)$$

2.6. Lois d'état en absence de liaisons internes

Les variables d'état sont $(\underline{\underline{\varepsilon}}, c, T)$. On peut alors écrire la variation de l'énergie libre en fonction de la variation de ces variables dont elle dépend :

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \frac{\partial \Psi}{\partial c} \dot{c} + \frac{\partial \Psi}{\partial T} \dot{T} \quad (3.16)$$

Remplacer l'expression de la dérivée temporelle de l'énergie libre (Eq.3.16) dans Eq.3.11 mène à:

$$\left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} - \underline{\underline{\sigma}} \right) : \underline{\dot{\varepsilon}} + \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial c} - \mu \right) \dot{c} + \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial T} + \rho S \right) \dot{T} + \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu + \frac{1}{T} \underline{q} \cdot \underline{\nabla} T = -\mathcal{D} \leq 0 \quad (3.17)$$

Ceci est valable pour tout processus thermodynamique admissible, on en déduit les relations qui permettent de calculer les efforts thermodynamiques associés aux variables d'état.

$$\underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} \Big|_{T,c}, \mu = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial c} \Big|_{T,\underline{\underline{\varepsilon}}}, S = - \frac{\partial \Psi}{\partial T} \Big|_{c,\underline{\underline{\varepsilon}}} \quad (3.18)$$

2.7. Lois d'état en présence de liaisons internes

L'objectif de cette section est l'écriture des lois de l'État et le potentiel de dissipation dans le cas où les variables d'état sont liées. On suppose qu'elles sont liées par la relation :

$$tr(\underline{\underline{\varepsilon}}) = tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_{el}) + tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_{ch}) + tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_{th}) \quad (3.19)$$

Avec

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{ch} = \beta(c - c_0) \underline{\underline{1}} \quad (3.20)$$

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{th} = \alpha(T - T_0) \underline{\underline{1}} \quad (3.21)$$

Eq.3.19 assure que la variation du volume est due à trois contributions: le comportement élastique du matériau, la variation de la concentration de lithium dans le matériau [80] et la variation de la température. La relation s'écrit comme suit :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} : \underline{\underline{1}} = \underline{\underline{\varepsilon}}_{el} : \underline{\underline{1}} + 3\beta(c - c_0) + 3\alpha(T - T_0) \quad (3.22)$$

Nous introduisons le multiplicateur de Lagrange "p" pour décrire le lien entre les variables d'état. La nouvelle fonction de l'énergie libre s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho L(\underline{\underline{\varepsilon}}, c, T, p) &= \rho \Psi(\underline{\underline{\varepsilon}}, c, T) \\ &+ p \left(\underline{\underline{\varepsilon}} : \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\varepsilon}}_{el} : \underline{\underline{1}} - 3\beta(c - c_0) - 3\alpha(T - T_0) \right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

La dissipation est modifiée pour prendre en compte la relation entre les variables internes :

$$\begin{aligned} \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} - \underline{\underline{\sigma}} + p \underline{\underline{1}} \right) : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} &- p \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_{el} + \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial c} - \mu - 3\beta p \right) \dot{c} \\ &+ \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial T} + \rho S - 3\alpha p \right) \dot{T} + \underline{\underline{j}} \cdot \underline{\nabla} \mu + \frac{1}{T} \underline{\underline{q}} \cdot \underline{\nabla} = -\mathcal{D} \leq 0 \end{aligned} \quad (3.24)$$

La déformation élastique est supposée indépendante de la déformation totale, de la concentration et de la température ($\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_{el} = \frac{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}_{el}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} \cdot \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} + \frac{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}_{el}}{\partial c} \dot{c} + \frac{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}_{el}}{\partial T} \dot{T} = 0$). En plus,

Eq.3.24 est valable pour tout $(\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}, \dot{c}, \dot{T})$, les lois d'état sont alors écrites comme :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} + p \underline{\underline{1}}, \mu = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial c} - 3\beta p, \rho S = -\rho \frac{\partial \Psi}{\partial T} + 3\alpha p \quad (3.25)$$

Il s'ensuit l'expression du tenseur de contrainte

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\mathcal{C}}} : \underline{\underline{\varepsilon}} + p \underline{\underline{1}} \quad (3.26)$$

En utilisant la trace du tenseur des contraintes, en supposant toujours que le matériau est élastique, le multiplicateur de Lagrange a pour expression

$$p = \frac{1}{3} \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \quad (3.27)$$

Nous rappelons que

$$\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) = 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}_{el}} \right) \quad (3.28)$$

L'expression de p est simplifiée comme suit :

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3} \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) = K \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}_{el}} \right) - \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \\ &= -3K\beta(c - c_0) - 3K\alpha(T - T_0) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Enfin, les lois d'état sont écrites comme suit :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\varepsilon}} - 3K\beta(c - c_0) \underline{\underline{1}} - 3K\alpha(T - T_0) \underline{\underline{1}} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \rho S &= \rho S_0 - R c \left(\log \left(c \frac{\mathcal{M}_m}{\rho_m} \right) - 1 \right) + \rho C_p \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \\ &\quad + \alpha \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\mu = \mu_0 + R T \log \left(c \frac{\mathcal{M}_m}{\rho_m} \right) - \beta \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) + k_{ch}(c - c_0) \quad (3.32)$$

Cas où β dépend de la concentration :

Pour des matériaux tels que le graphite, β n'est pas constante et dépend de l'état de charge de l'électrode (ou de la concentration) ; dans ce cas, certaines modifications doivent être appliquées aux équations précédentes:

$$\underline{\underline{\varepsilon}_{ch}} = \int_{c_0}^c \beta(l) dl \underline{\underline{1}} \quad (3.33)$$

Les lois d'état sont alors réécrites comme suit :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\varepsilon}} - 3K \int_{c_0}^c \beta(l) dl \underline{\underline{1}} - 3K\alpha(T - T_0) \underline{\underline{1}} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \rho S &= \rho S_0 - R c \left(\log \left(c \frac{\mathcal{M}_m}{\rho_m} \right) - 1 \right) + \rho C_p \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \\ &\quad + \alpha \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 + R T \log \left(c \frac{\mathcal{M}_m}{\rho_m} \right) - \beta(c) \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \\ &\quad + k_{ch}(c - c_0) \end{aligned} \quad (3.36)$$

2.8. Lois d'évolution

2.8.1. Équation de chaleur.

A partir des Eq.3.4, Eq.3.16 et Eq.3.18, la variation d'entropie peut être écrite comme suit :

$$\rho T \dot{S} = -\operatorname{div}(\underline{q}) + r - \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu \quad (3.37)$$

D'autre part, la capacité thermique est égale à [79] :

$$C_p = \rho \frac{\partial \omega}{\partial T} \Big|_{c,\underline{\varepsilon}} = \frac{\partial \Psi}{\partial T} + S + T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T^2} \Big|_{c,\underline{\varepsilon}} \quad (3.38)$$

En outre, la dérivée par rapport à la température d'une dérivée temporelle de l'énergie de Helmholtz donne :

$$\rho \frac{\partial \dot{\Psi}}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} : \underline{\dot{\varepsilon}} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \dot{c} - \rho \frac{\partial S}{\partial T} \dot{T} \quad (3.39)$$

On conclut

$$T \dot{S} = -\frac{T}{\rho} \frac{\partial \sigma}{\partial T} : \underline{\dot{\varepsilon}} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \mu}{\partial T} \dot{c} + C_p \dot{T} \quad (3.40)$$

En combinant Eq.3.37 et Eq.3.40, on déduit l'expression suivante

$$\rho C_p \dot{T} = \underbrace{-\operatorname{div}(\underline{q})}_{(1)} + \underbrace{r - \underline{j} \cdot \underline{\nabla} \mu}_{(2)} + \underbrace{T \frac{\partial \mu}{\partial T} \dot{c}}_{(3)} + \underbrace{T \frac{\partial \sigma}{\partial T} : \underline{\dot{\varepsilon}}}_{(4)} \quad (3.41)$$

C'est l'équation de chaleur modifiée qui reflète la variation de température du système couplé due à :

- (1) l'échange avec le système extérieur ;
- (2) les sources de chaleur par effet joule ;
- (3) la variation de la concentration et du potentiel chimique par rapport à la température ;
- (4) la variation de forces intérieures par rapport à la température.

2.8.2. Conservation de masse

La concentration de lithium dans le matériau actif est donnée par l'équation de conservation de la masse (seconde loi de Fick)

$$\dot{c} + \operatorname{div}(\underline{j}) = 0 \quad (3.42)$$

2.8.3. Équation d'équilibre

La forme locale de l'équation d'équilibre en chaque point matériel s'écrit :

$$\operatorname{div}(\underline{\underline{\sigma}}) + \underline{f} = 0 \quad (3.43)$$

2.8.4. Lois complémentaires

- Flux de chaleur

Le transfert thermique est décrit par la loi de Fourier qui relie la densité thermique au gradient de température par la relation suivante

$$\underline{q} = -k_{th} \nabla T \quad (3.44)$$

- Flux des espèces chimiques

Le flux d'une espèce chimique [22] dans le matériau s'exprime en fonction de sa mobilité et du gradient de son potentiel chimique par

$$\underline{j} = -m \nabla \mu \quad (3.45)$$

La mobilité de l'espèce est liée au coefficient de diffusion chimique par la relation (loi de Nernst-Einstein)

$$D = m \frac{RT}{c} \quad (3.46)$$

Enfin, le flux d'espèces est régi par

$$\underline{j} = -\frac{Dc}{RT} \nabla \mu \quad (3.47)$$

Utilisation de l'expression du potentiel chimique :

$$\begin{aligned} \underline{j} = & \left(-\frac{Dc}{RT} k_{ch} - D \right) \nabla c \\ & + \left(-\frac{D}{T} \log \left(c \frac{\mathcal{M}_m}{\rho_m} \right) \nabla T \right. \\ & \left. + \frac{D}{RT} \beta \nabla \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \right) c \end{aligned} \quad (3.48)$$

Si le coefficient de gonflement dépend de c , le flux des espèces chimiques est écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \underline{j} = & \left(-\frac{Dc}{RT} k_{ch} - D \right) \nabla c \\ & + \left(-\frac{D}{T} \log \left(c \frac{\mathcal{M}_m}{\rho_m} \right) \nabla T + \frac{D}{RT} \beta(c) \nabla \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \right. \\ & \left. + \frac{D}{RT} \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\sigma}} \right) - 3K \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}} \right) \right) \nabla \beta(c) \right) c \end{aligned} \quad (3.49)$$

Le flux du lithium dans le matériau hôte est composé de deux parties : un flux diffusif dû au gradient de concentration et un flux convectif dû au champ de contrainte et au gradient de température dans le matériau.

3. Application pour le cas d'une particule d'une électrode

L'objectif de cette section est de modéliser la réponse thermo-mécanique-chimique d'une particule sphérique d'un matériau actif supposé élastique. La particule est placée dans une électrode (positive ou négative) d'une cellule soumise à une

décharge à courant constant. On suppose que le processus est réversible et que, lors de la charge avec un courant opposé, la particule revient à son état initial avant sa décharge. En conséquence, on considère que la réponse de la particule pendant la décharge est représentative pour un cycle de charge-décharge. Les équations liées au problème à résoudre sont résumées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Système d'équations

	Equations	Nombre d'inconnus	Nombre d'équations
Equation d'équilibre	Eq.3.43	$\underline{\sigma}$ (6)	3
Equation de conservation de masse	Eq.3.42	\underline{j} (3), c (1)	1
Equation de chaleur	Eq.3.41	T (1), \underline{q} (3), μ (1)	1
Flux de chaleur	Eq.3.44		3
Flux de Li+	Eq.3.48 ou Eq.3.49		3
Loi de comportement	Eq.3.30 ou Eq.3.34	$\underline{\varepsilon}$ (6)	6
Potentiel chimique	Eq.3.32 ou Eq.3.36		1
Compatibilité des déformations	$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i})$	u (3)	6
Total		24	24

Les équations sont résolues grâce à des sous-modèles interconnectés schématisés dans la figure 3.1. Un sous-modèle mécanique d'une particule 3D permet de résoudre l'équation d'équilibre, le comportement constitutif (relation contrainte-déformation) et les équations de compatibilités des déformations. De plus, un sous-modèle chimique d'une particule 3D est utilisé pour calculer la distribution de la concentration. Le sous-modèle thermique permet de résoudre l'équation de la chaleur. Ces sous-modèles sont couplés entre eux et sont liés au sous-modèle électrochimique.

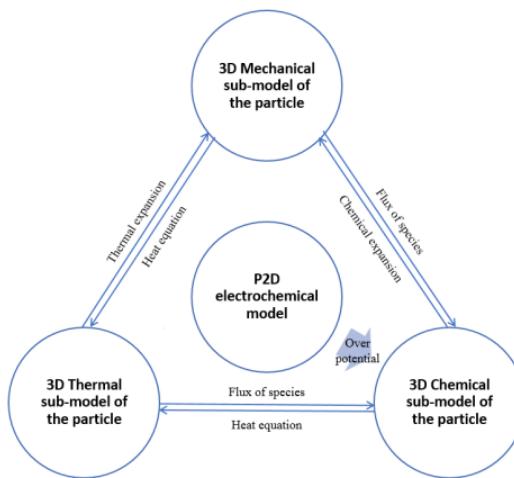


Figure 3.1: Schéma du modèle à couplage multiple pour la dé/intercalation du lithium dans la particule d'électrode.

Les conditions aux limites à saisir sont (figure 3.2) :

- les conditions aux limites mécaniques: on peut définir une condition aux limites en effort sur $(\partial\Omega_\sigma^i)_{i=1,2,3}$ ou une condition au limite en déplacement sur $(\partial\Omega_u^i)_{i=1,2,3}$ ou une condition au limite mixte en effort et en déplacement avec $(\partial\Omega_\sigma^i \cup \partial\Omega_u^i = \partial\Omega)_{i=1,2,3}$ et $(\partial\Omega_\sigma^i \cap \partial\Omega_u^i = \emptyset)_{i=1,2,3}$. i désigne la direction dans la base de

coordonnées du système.

- les conditions aux limites thermiques: on peut définir une condition aux limite en température sur $(\partial\Omega_T^i)_{i=1,2,3}$ ou une condition au limite en flux de chaleur sur $(\partial\Omega_q^i)_{i=1,2,3}$ ou une condition au limite mixte en température et en flux de chaleur avec $(\partial\Omega_T^i \cup \partial\Omega_q^i = \partial\Omega)_{i=1,2,3}$ et $(\partial\Omega_T^i \cap \partial\Omega_q^i = \emptyset)_{i=1,2,3}$

- les conditions aux limites chimiques: on peut définir une condition aux limite en concentration sur $(\partial\Omega_c^i)_{i=1,2,3}$ ou une condition au limite en flux d'espèces sur $(\partial\Omega_j^i)_{i=1,2,3}$ ou une condition au limite mixte en concentration et en flux d'espèces avec $(\partial\Omega_c^i \cup \partial\Omega_j^i = \partial\Omega)_{i=1,2,3}$ et $(\partial\Omega_c^i \cap \partial\Omega_j^i = \emptyset)_{i=1,2,3}$.

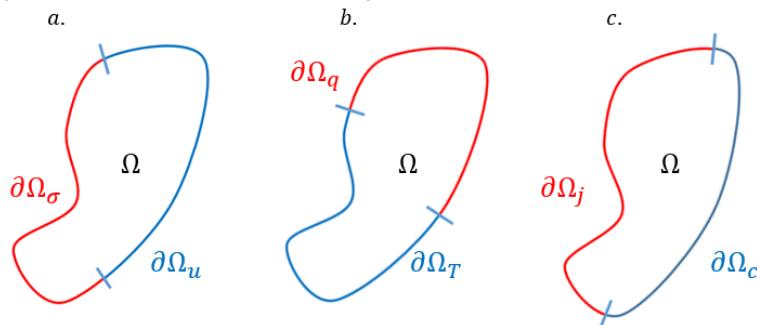


Figure 3.2: Condition aux limites (a. mécaniques, b. thermiques et c. chimiques) du modèle multi-physique de la particule

4. Résolution numérique

Le système des équations a été résolu numériquement à l'aide du logiciel des éléments finis (COMSOL Multiphysics) afin de simuler la réponse couplée thermomécanique-chimique des particules élastiques sphériques de l'électrode négative et de l'électrode positive lors d'une décharge.

4.1. Sous-modèle électrochimique de l'électrode poreuse

Pour simuler le comportement électrochimique de la cellule, nous avons utilisé le modèle d'électrode poreuse pseudo-2D (P2D) de Newman. Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter au chapitre 2.

Le modèle électrochimique dépend de la température ambiante. Pendant le fonctionnement, la température de la cellule change. Ce changement est faible et peut être négligé car la cellule est en pratique refroidie dans la batterie. En conséquence, la simulation est réalisée à la température T_0 et on considère que cette température ne change pas et n'est pas affectée par la variation de température du modèle de la particule (modèle local). De plus, cette approximation permet de négliger la dépendance de certains paramètres à la température, tels que le coefficient de diffusion et la conductivité au sein des électrodes.

4.2. Sous-modèle thermique de la particule

Ce modèle permet de calculer les variations de la température dues à la variation

de la concentration et aux phénomènes mécaniques. Cependant, étant donné le manque d'informations sur les conditions aux limites pour une seule particule, toute la géométrie d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) de la cellule de Pouch (deux électrodes plus un séparateur) est prise en compte (figure 3.3). Nous avons comptabilisé numériquement le processus de refroidissement de la cellule Pouch en appliquant une condition aux limites périodique au VER. Cela suppose que le VER est suffisamment petit et qu'il est contenu dans une structure plus grande (de nombreuses électrodes et séparateurs comme dans la cellule Pouch) où la température ambiante est constante. Cependant, la température peut varier localement dans une seule particule en raison de la variation de concentration, du gradient de concentration et des activités mécaniques dues à la déformation de la particule. La température initiale est égale à T_0 pour l'ensemble du système.

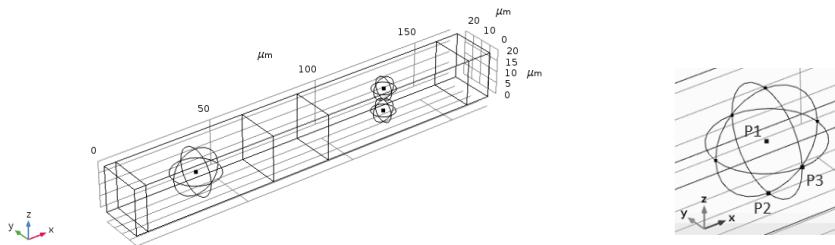


Figure 3.3: Géométrie du sous-modèle thermique (à gauche), géométrie du modèle chimique et mécanique avec les points utilisés pour supprimer les mouvements de corps rigides (à droite).

Dans chaque particule, l'équation de la chaleur est résolue avec un terme source de chaleur donné par $-j \cdot \nabla \mu + T \frac{\partial \sigma}{\partial T} : \dot{\varepsilon} + T \frac{\partial \mu}{\partial T} \dot{c}$. L'effet Joule est pris en compte dans le système, car le courant circulant dans l'électrolyte (courant d'interface) crée une source de chaleur aux interfaces avec les particules. La chaleur due à l'effet joule est la somme d'un terme réversible dû à la dépendance du potentiel d'équilibre à la température et d'un terme irréversible dû à la surtension dans la cellule.

$$Q_h = Q_{rev} + Q_{irrev} \quad (3.50)$$

$$Q_{rev} = i_{loc} S_{active} \eta \quad (3.51)$$

$$Q_{irrev} = i_{loc} S_{active} T \frac{\partial U_{eq}}{\partial T} \quad (3.52)$$

4.3. Sous-modèle chimique de la particule

Le modèle de diffusion est implémenté dans le logiciel COSMOL en utilisant l'outil « équation différentielle partielle » (PDE) dans sa forme générale. Ce modèle permet de résoudre l'équation de conservation des espèces chimiques (variation de la concentration) en introduisant l'expression du flux dans les équations de chaque particule séparément.

Le flux externe à la surface de la particule est calculé en utilisant l'expression du courant d'échange (ou courant d'interface) j_n du modèle électrochimique (Eq.2.63) en substituant la concentration à la surface résultante du modèle électrochimique de l'électrode poreuse par la valeur de la concentration à surface de la particule.

Le flux entrant/sortant vers/de la surface de la particule est régi par Eq.2.47.

Dans le modèle chimique de la particule, $c_{s,surf}$ est égale à la concentration surfacique déduite du modèle chimique de la particule et non du modèle électrochimique de l'électrode poreuse. La température T est la température calculée à la surface par le modèle thermique. Les valeurs de surtension et de concentration de l'électrolyte sont projetées à la surface de la particule à partir du modèle électrochimique à l'aide de l'opérateur d'extrusion générale de COMSOL.

Cependant, lors de la compilation des équations du modèle électrochimique, les valeurs de concentration et de température ne sont pas mises à jour après les calculs des équations des modèles chimique et thermique de la particule. Le modèle électrochimique est pris indépendamment des autres modèles de particules et le couplage électrochimique avec les autres physiques est faible. En effet, le modèle de particule est local, la concentration par exemple est calculée au niveau de la particule choisie. Alors que le modèle électrochimique est global car à chaque nœud de l'électrode on associe des valeurs effectives de concentration (concentration moyenne, concentration à la surface de la particule et concentration au centre de la particule). Pour considérer le couplage fort, deux solutions sont possibles. La première consiste à utiliser des méthodes de passage d'échelle de la particule à l'électrode (modèle à une particule) et dans ce cas, on perd des informations locales au niveau du modèle global. La deuxième méthode consiste à considérer un agencement de particules sur toute l'épaisseur de l'électrode ou à utiliser une véritable microstructure. Cependant, cette méthode nécessite un temps de calcul important et les résultats ne sont pas nécessairement satisfaisants car ils dépendent de la géométrie choisie.

À $t=0$, la concentration est homogène dans la particule et égale c_0 .

4.4. Sous modèle mécanique de la particule

La particule est constituée d'un matériau élastique. La surface extérieure est libre de contraintes normales ($\underline{\sigma} \cdot \underline{n} = 0$) car on néglige dans un premier lieu les efforts de contact entre les particules. La dilatation thermique permet de prendre en compte les déformations thermomécaniques et l'outil 'déformation hygroscopique' sur COMSOL permet de tenir compte du couplage mécanique-chimique. Le modèle mécanique est spécifique à chaque particule et ne prend pas en compte l'interaction de la particule avec son environnement (contact avec l'électrolyte, contact entre particules, ...). Ainsi, il serait nécessaire d'empêcher tout mouvement du corps rigide en supprimant des degrés de liberté [83] : choisir trois points P_1 , P_2 et P_3 tels que P_1 centre de la sphère, P_2 et P_3 appartenant à la surface de la sphère et au plan (P_1, \vec{y}, \vec{z}) de sorte que $\overline{P_1 P_3} = \overline{P_1 P_2} \wedge \vec{x}$. Nous fixons P_1 dans toutes les directions pour empêcher la translation du corps rigide. Nous fixons P_2 dans les directions \vec{x} et \vec{y} pour supprimer les rotations \vec{x} and \vec{y} . Enfin, nous fixons P_3 selon \vec{z} pour supprimer la rotation selon \vec{z} (figure 3.3).

La contrainte thermique est fonction de la température déduite du sous modèle thermique et la contrainte chimique est calculée à l'aide de la concentration calculée du modèle chimique (figure 3.1).

5. Résultats et discussion

5.1. Validation du modèle électrochimique

La Figure 2.4 montre une comparaison du profil de tension du sous-modèle électrochimique par rapport aux résultats expérimentaux utilisant des courants de décharge C/10, 1C et 2C. Les résultats numériques sont corrélés avec les résultats expérimentaux. Cependant, la simulation des phénomènes électrochimiques est très sensible au choix des paramètres. Par conséquent, le modèle électrochimique ne sera pas couplé aux autres sous-modèles. Par exemple, le rayon de particule de chaque électrode est supposé constant dans le modèle électrochimique alors qu'il varie dans le sous modèle mécanique en raison de la déformation volumique des particules. On suppose également que la température reste constante pour le modèle électrochimique bien qu'elle varie dans le sous modèle thermique. En effet, l'intérêt de notre étude n'est pas de modifier le modèle P2D pour prendre en compte l'influence du comportement thermomécanique, mais plutôt de visualiser le comportement local couplé du matériau actif des électrodes.

5.2. Analyse du comportement couplé de la particule

Dans ce paragraphe, la réponse couplée des trois particules : graphite, NMC et LMO libres de contraintes sur leurs surfaces est analysée. Les paramètres des matériaux utilisés sont détaillés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Paramètres des sous-modèles thermique et mécanique
(Sup.: Fournisseur)

Paramètres	Graphite		Séparateur		NMC		LMO		Electrolyte	
	Valeur	Ref.	Valeur	Ref.	Valeur	Ref.	Valeur	Ref.	Valeur	Ref.
E [GPa]	15	[10]			80	[87]	10	[10]		
ϑ []	0.3	[10]			0.3	[87]	0.3	[10]		
α [1/k]	8e-6	[84]			1.25e-5	[88]	6.7e-6	[89]		
c_p [J/(kg.k)]	641	[85]	2050	[77]	1150	[77]	672	[85]	1978.15	[77]
k [w/(m.k)]	6.5	[85]	0.344	[77]	5	[77]	6.2	[85]	0.33	[90]
ρ [kg.m ⁻³]	2100	Sup.	1008.9	[77]	4750	Sup.	4230	Sup.	1200	Sup.
K_{ch}	0.5e-13	[82]			0.5e-13	[77]	0.5e-13	[77]		

Si nous supposons que la variation de volume est linéaire par rapport à la stœchiométrie, le coefficient de gonflement volumique de l'intercalation du lithium dans les particules (volume molaire partiel du lithium dans le matériau hôte) peut être calculé de la manière suivante [22] :

$$\Omega = \frac{(volume\ variation\ [%]) / 100}{(x_{max} - x_{min})c_{s,max}} \quad (3.53)$$

Au cours de l'intercalation, le LMO présente une variation de volume de 6,5% [22] et le NMC une augmentation de volume d'environ 2% [94]. En appliquant la formule ci-dessus, les volumes molaires partiels de lithium dans le LMO et le NMC sont respectivement de 3.36e-6 and 5.866e-7 m³/mol.

L'insertion de lithium dans le graphite induit une augmentation de volume qui dépend de l'état de charge de l'électrode. Le volume molaire partiel n'est donc pas constant et dépend de la concentration de lithium dans le graphite (figure 3.4). La courbe moyenne

est utilisée dans les simulations.

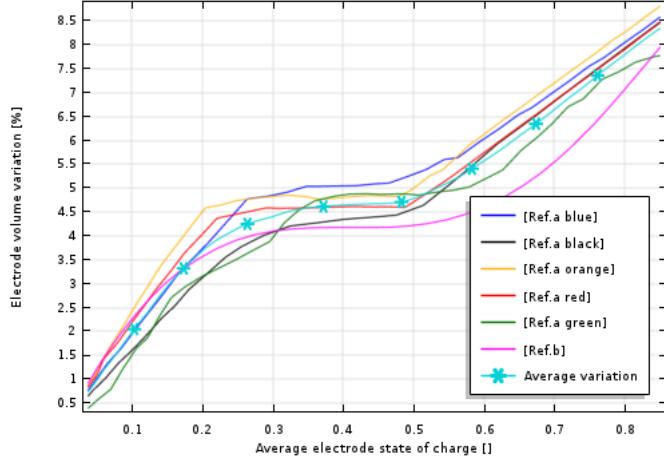


Figure 3.4: Variation du volume de l'électrode en fonction de l'état de charge de l'électrode (stoechiométrie du lithium dans un matériau actif) (Ref.a=[28] and Ref.b=[29])

5.2.1. Réponse thermique

Le modèle thermique permet de calculer les variations de température dues aux phénomènes qui se produisent dans les particules de l'électrode. La figure 3.5 montre que la vitesse de conduction thermique dans la cellule est élevée, ce qui explique le fait que la température est homogène dans l'ensemble de la cellule élémentaire. Par ailleurs, on peut voir sur la même figure que la température de la cellule ainsi calculée est la même à chaque pas de temps et à chaque point de la cellule. Elle augmente jusqu'à 312 K à la fin de la période de décharge, soit 14°C plus élevée que l'état initial.

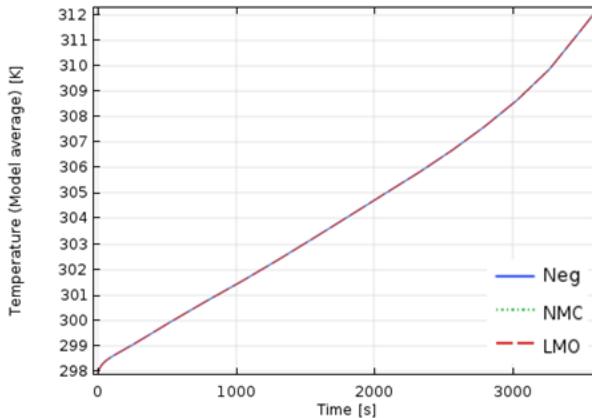


Figure 3.5: Evolution de la température (moyenne dans les particules de graphite, de NMC et de LMO) en fonction du temps de décharge.

Pour analyser les principaux facteurs responsables de cette variation de température, nous nous intéressons à la comparaison des sources de chaleur impliquées dans l'équation thermique. En effet, les sources de chaleur sont:

- (i) la dissipation thermique par effet Joule (Q_h) qui se produit à l'interface solide-électrolyte ;
- (ii) la source de chaleur due au flux d'espèces chimiques dans le matériau qui s'exprime par $-j \cdot \nabla \mu$;
- (iii) l'auto-échauffement du matériau dû aux activités mécaniques de la

particule et exprimé par $T \frac{\partial \sigma}{\partial T} : \underline{\underline{\epsilon}}$;

(iv) la source de chaleur due à la variation de la concentration dans le matériau et qui est exprimée par $T \frac{\partial \mu}{\partial T} \dot{c}$.

Nous soulignons dans cette section que le couplage thermo-chimique-mécanique est local et n'est valable qu'au niveau de la particule isolée.

La figure 3.6 montre que la dissipation dans la particule est d'abord due à la variation de la concentration. La valeur moyenne spatiale de la source de chaleur due à la variation de la concentration est dans le même ordre de grandeur que la valeur moyenne de la source de chaleur totale de la particule. La moyenne de cette source de chaleur sur la surface extérieure de la particule est proche de la moyenne de la source de chaleur par effet Joule. Les particules dans l'état d'insertion représentent des puits de chaleur (figure 3.6). La source de chaleur liée au mouvement des ions dans les particules de l'électrode positive est nulle et le terme lié au changement de concentration est le plus proche de la dissipation thermique totale. Dans la particule NMC, il y a une augmentation de la dissipation mécanique vers 2100 s. En effet, dans l'électrode positive qui est un composé de NMC et de LMO, cet instant correspond à la charge complète du matériau de LMO. Et donc, ce sont les particules de NMC qui continuent à absorber le lithium et leur concentration augmente plus rapidement et par conséquent le taux de déformation augmente.

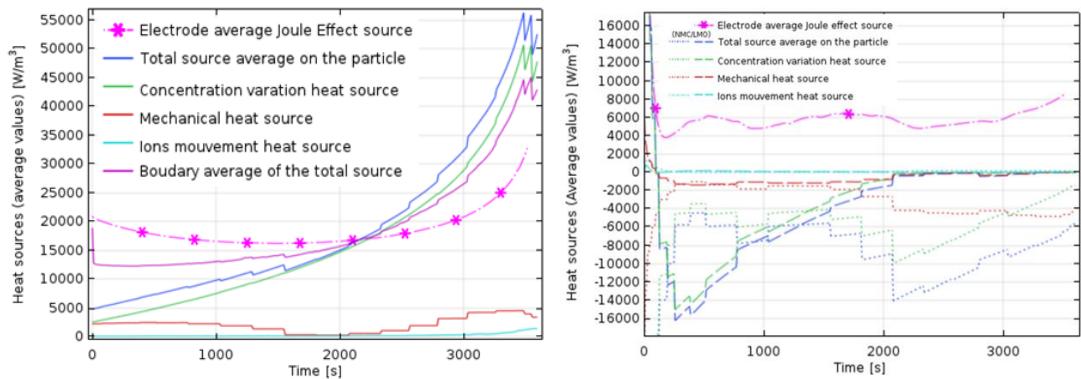


Figure 3.6: Diverses sources de chaleur dans des particules de graphite (à gauche), des électrodes positives constituées de NMC et de LMO (à droite).

Pour conclure, sur la base des résultats de la figure 3.6, localement, la principale source de chaleur dans une particule est la variation de la concentration exprimée par le terme $T \frac{\partial \mu}{\partial T} \dot{c}$. Les études dans la littérature ne considèrent que la dissipation par effet Joule à l'interface électrolyte/électrode dans le calcul du profil de température [79]. Cependant, comme on peut le voir à la figure 3.6, la variation de la concentration dans la particule contribue également à l'échauffement local de la batterie et l'effet Joule est visible à la surface de la particule mais pas dans la région centrale des particules. Le taux de déformation est également responsable de la variation de température mais avec un effet moins important. Enfin, le terme $-j \cdot \nabla \mu$ est négligeable pour les particules dans les deux cas d'insertion et d'extraction.

5.2.2. Réponse chimique

Lors de la décharge de la cellule, la concentration moyenne de l'électrode positive

augmente aux dépens de la concentration de l'électrode négative. Sur la figure 3.7, le modèle chimique de la particule est validé en utilisant le profil de concentration moyenne calculé par le modèle electrochimique. La légère différence entre les profils de concentration des deux modèles est expliquée par l'effet de couplage et par la précision de la méthode de projection de la surtension du modèle electrochimique au modèle chimique.

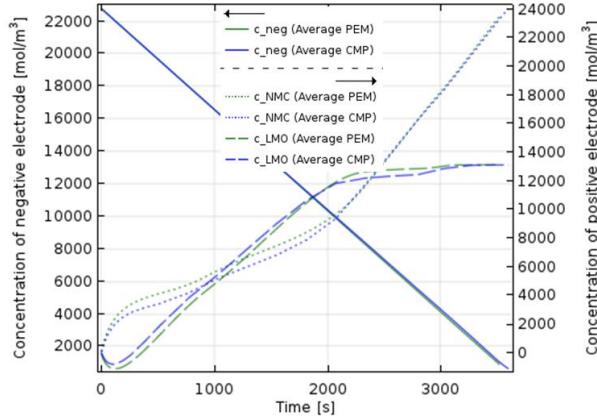


Figure 3.7: Comparaison des profils de concentration moyenne issus du modèle d'électrode poreuse (PEM) et du sous-modèle chimique de la particule (CMP) pour le graphite, le NMC et le LMO.

La figure 3.8 montre que la décharge de la cellule est accompagnée d'un gradient de concentration dans les particules. Ce gradient de concentration est souvent radial (ou peut être approché comme radial) en raison de la faible variation du courant d'échange sur les surfaces des particules à cause de la faible variation de la surtension sur les surfaces (figure 2.8). Dans ce cas d'étude, les courbes 1D sont suffisantes pour décrire la distribution moyenne des concentrations. Cependant, le modèle peut être utile pour les courants d'échange fortement dépendants des coordonnées spatiales. Au niveau des particules de l'électrode négative, le lithium a tendance à diffuser à l'extérieur de la particule. La région proche de la surface est donc plus sensible à l'extraction du lithium et la concentration au centre est toujours supérieure à la concentration à la surface de la particule lors de la décharge. Inversement, les particules LMO et NMC de l'électrode positive se chargent en lithium et leur concentration à la surface est supérieure à la concentration au centre.

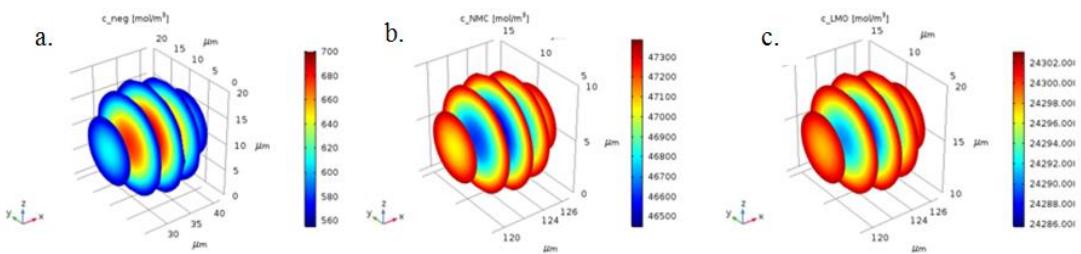


Figure 3.8: Distribution de la concentration dans une particule de a. graphite, b. NMC et c. LMO à la fin de la décharge en régime 1C.

5.2.3. Réponse mécanique

On rappelle dans cette section que chaque particule est considérée comme isolée de son environnement dans l'analyse de son comportement mécanique.

Pendant la décharge, la température et la concentration varient. Cette variation induit un changement de volume sous l'effet de déformations thermiques et chimiques. La déformation totale de la particule est donc la somme des déformations chimique,

thermique et élastique. Cette dernière correspond à la déformation réversible du matériau en présence de contraintes mécaniques externes. On peut voir sur la figure 3.9 que le volume de la particule négative diminue de 8% pendant la décharge, tandis que la particule en NMC augmente d'environ 1,5% en volume et la particule en LMO d'environ 4,5%. Cette variation de volume est très dépendante du coefficient de gonflement (paramètre intrinsèque du matériau) puisque l'apport chimique est dominant par rapport à l'effet thermique (de l'ordre de 0,05%) et élastique (presque nul).

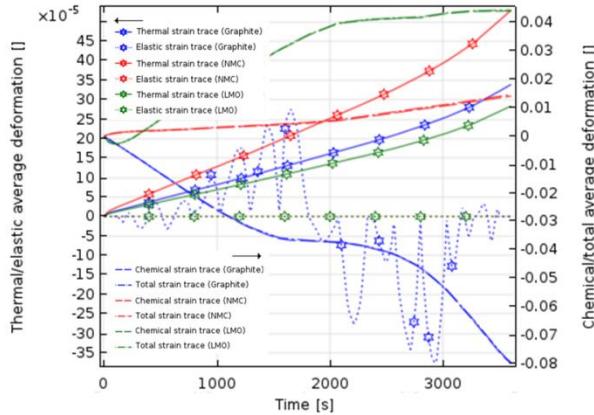


Figure 3.9: Comparaison de l'évolution de la variation de volume élastique, chimique et thermique en fonction du temps pour les particules de graphite, de NMC et de LMO.

La déformation est donc sensible à la variation de la concentration : plus le changement de la concentration entre le début et la fin de la décharge est important, plus la déformation est importante. La particule gonfle si cette variation est positive (cas de LMO et de NMC en décharge) et se dégonfle si elle est négative (cas du graphite en décharge).

De plus, la figure 3.10 montre que la déformation n'est pas homogène dans la particule compte tenu du gradient de concentration. La déformation radiale est maximale au centre pour la particule négative et à la surface pour les particules de l'électrode positive car la variation de concentration est maximale à la surface et au centre, respectivement.

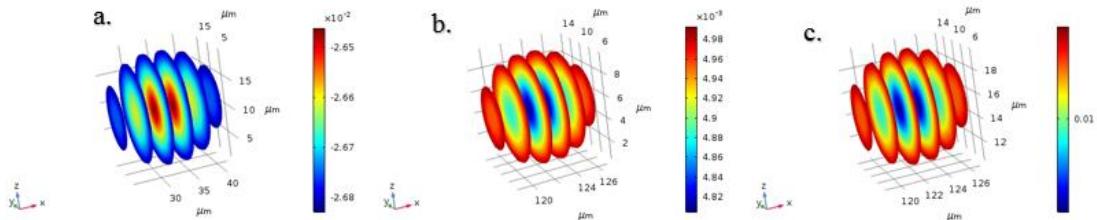


Figure 3.10: Déformation radiale à la fin de la décharge pour a. le graphite, b. NMC et c. LMO.

La déformation induit un déplacement principalement radial. Le déplacement radial quantifie la variation du rayon de la particule. Si le déplacement est symétrique par rapport à r , sa valeur aux points situés à la surface de la particule est égale à la variation du rayon de la particule. La variation moyenne du rayon d'une particule est quantifiée par le déplacement moyen de tous les nœuds à la surface de cette particule.

Le déplacement dans les directions \vec{e}_θ et \vec{e}_φ est nul pour toutes les particules. En effet, les contraintes radiales sont nulles à la surface et la particule tend à se déformer radialement.

En ce qui concerne les contraintes, la figure 3.11 montre que les contraintes

tangentielles sont du même ordre de grandeur que les contraintes radiales. Cependant, les contraintes ne sont pas homogènes et leur nature (compression ou traction) dépend des coordonnées. En l'absence de force externe, les contraintes maximales en valeur absolue sont de l'ordre de 4 MPa pour le graphite, 10 MPa pour le NMC et 0,015 MPa pour le LMO. Encore une fois, les contours 3D montrent que la réponse est isotrope. Cependant, cela ne serait pas le cas si, par exemple, une pression hétérogène est appliquée à la surface de la particule.

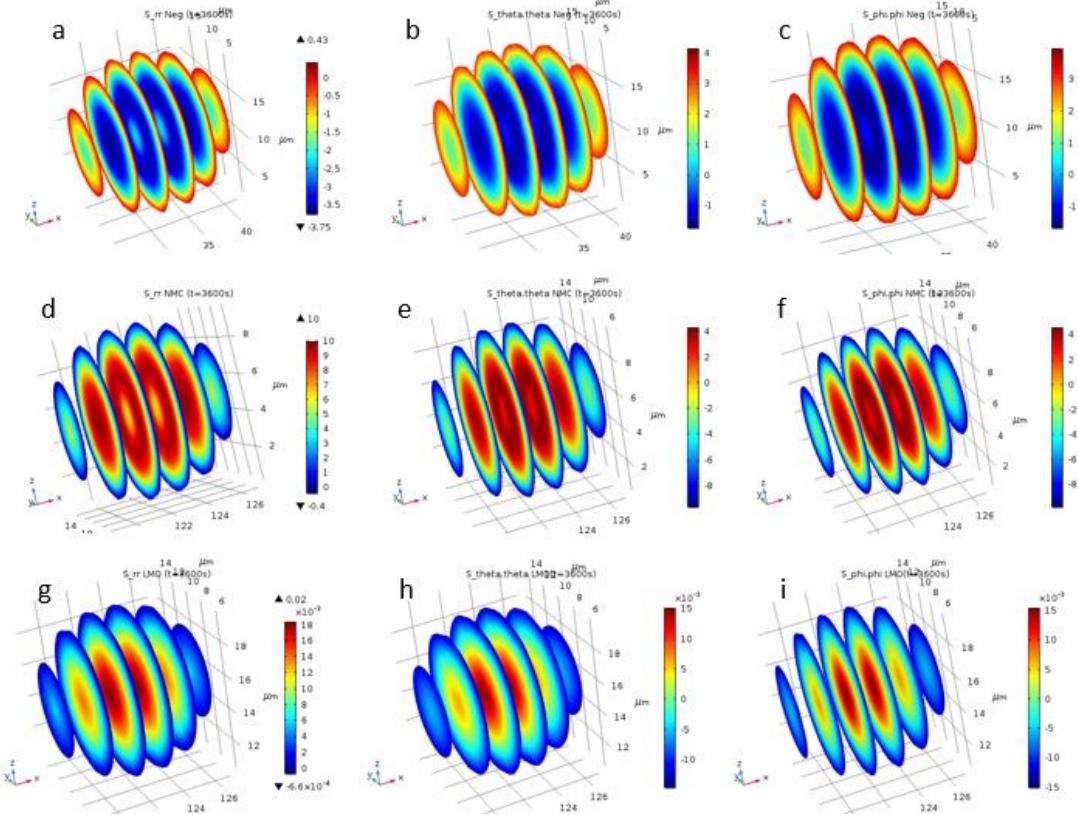


Figure 3.11: σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ et $\sigma_{\phi\phi}$ pour a. b. c. graphite, d. e. f. NMC et g. h. i. LMO à la fin de la période de décharge.

En état d'extraction (cas de la particule négative en décharge), la région centrale de la particule subit des contraintes de compression radiales dues à la diminution du volume lors de la diffusion des ions lithium vers l'extérieur de la particule. En cas d'insertion (cas de la particule positive en décharge), le centre de la particule est en traction radiale due à l'augmentation du volume de la particule. Les contraintes radiales sont nulles à la surface dans les deux cas, compte tenu des conditions aux limites imposées.

Concernant les contraintes tangentielles, lors de l'extraction du lithium, les ions diffusent du centre vers la surface. La région centrale se contracte et la région près de la surface se dilate. En conséquence, des contraintes tangentielles se développent au centre et des contraintes de traction à la surface. Inversement, l'insertion de lithium provoque une concentration au centre de la particule supérieure à celle de la surface, la zone centrale se dilate et la surface se contracte.

Dans [91], les auteurs supposent que la résistance à la traction du LMO est de 100 MPa et que sa résistance à la compression est supérieure. Pour le NMC, la limite d'élasticité n'est pas fournie dans la littérature et, par conséquent, certains auteurs [78] ont choisi le LiCoO₂ (dioxyde de cobalt et de lithium) comme référence, car les deux matériaux

ont des structures cristallines et des compositions similaires. La limite d'élasticité du NMC est prise égale à 200 MPa. Dans le cas du graphite, la limite d'élasticité du carbone est égale à 30MPa [77].

La figure 3.12 montre que les limites d'élasticité des matériaux sont supérieures aux valeurs des contraintes internes qui apparaissent lors de l'insertion/extraction du lithium dans la particule. Par exemple, les contraintes de Von-Mises du graphite, du NMC et du LMO à la fin de la décharge sont respectivement 2,8MPa, 7,7MPa et 0,01MPa, soit respectivement environ 1/10, 1/26 et 1/10000 de leurs limites d'élasticité /limite de rupture. En effet, dans la simulation, les particules en graphite, NMC et LMO sont géométriquement indépendantes (aucun contact n'est pris en compte). Chaque particule est isolée géométriquement et sa surface externe est libre de contraintes. Cependant, les conditions aux limites mécaniques sont en réalité plus complexes que l'approximation faite. Le contact avec les autres particules, la pression externe sur la cellule ainsi que le dépôt d'autres couches sur les particules (couche d'interface solide-électrolyte) [29] induisent une augmentation des contraintes ou l'apparition de fissures [92].

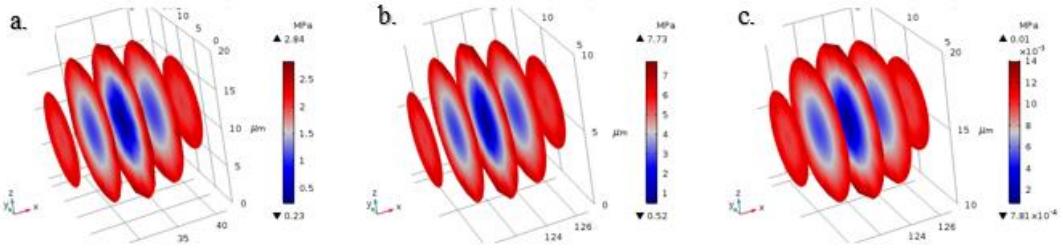


Figure 3.12: Von Mises répartition du stress dans a. le graphite, b. NMC et c. OVM à la fin de la période de décharge.

5.3. Etude paramétrique

Le but de cette section est d'étudier l'influence de certains paramètres sur le comportement couplé de la particule et d'analyser la tendance des résultats par rapport aux valeurs choisies.

5.3.1. Coefficient de diffusion

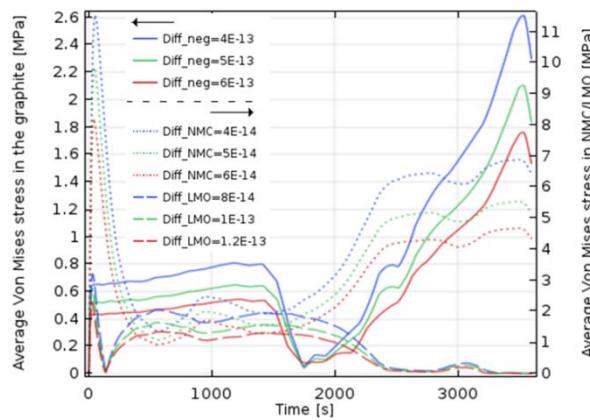


Figure 3.13: Effet du coefficient de diffusion sur l'évolution de la contrainte de Von Mises pour les particules de graphite, de NMC et de LMO (les paramètres sont exprimés en m^2/s).

La figure 3.13 montre que le coefficient de diffusion chimique agit principalement sur les contraintes et que son effet sur le profil de la température et le champ de la

déformation est négligeable. En effet, on peut voir sur la figure 3.14 que la contrainte est due principalement aux gradients de concentration : plus le coefficient de diffusion est élevé, plus le transport du lithium est rapide ; la distribution de la concentration dans la particule est alors plus homogène et par conséquent la contrainte est plus faible (en valeur absolue). Nous pouvons en conclure que les faibles valeurs du coefficient de diffusion chimique entraînent des distributions de concentration non uniformes et des contraintes mécaniques plus importantes.

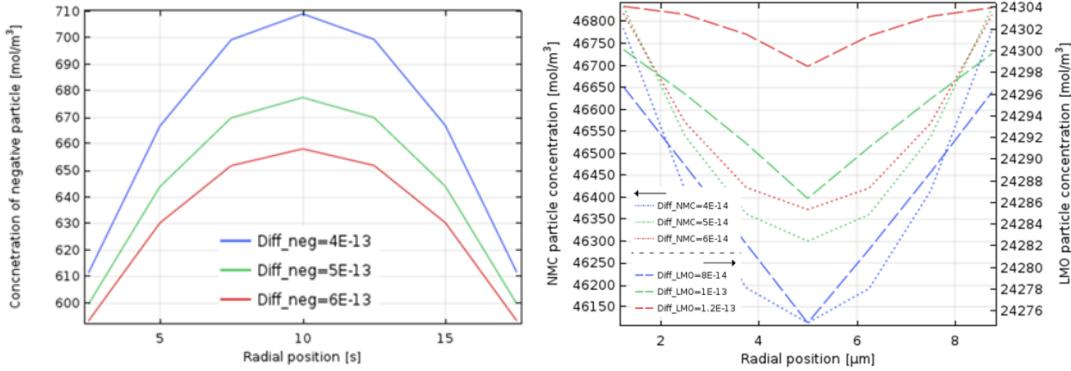


Figure 3.14: Effet du coefficient de diffusion sur la distribution de concentration pour les particules de graphite (à gauche) et de NMC et de LMO (à droite) à la fin du processus de dés / intercalation (3600s pour le graphite et NMC et 3250s pour de LMO) (les paramètres sont exprimés en m^2/s).

5.3.2. Module d'Young

La figure 3.15 montre que l'augmentation du module d'Young renforce le comportement mécanique de la particule. En conséquence, la particule résiste mieux à la déformation générée par le flux d'ions dans le cas d'un module de Young élevé et crée ainsi une contrainte supplémentaire. Cependant, la rigidité de la cellule n'affecte pas le gonflement ou le dégonflement des particules. Cela signifie que l'augmentation du module de Young ne modifie pas la déformation chimique. En conclusion, il est avantageux de concevoir des particules souples dans l'électrode, car les particules rigides augmentent les contraintes mécaniques et ne contribuent pas à minimiser la variation de volume due à une intercalation en espèce.

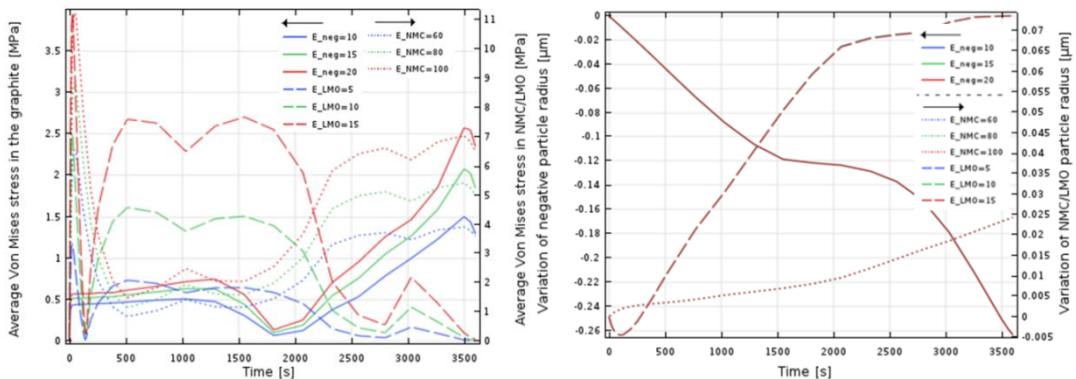


Figure 3.15: Effet du module de Young sur la variation de contrainte (à gauche) et de rayon (à droite) des particules constituées de graphite NMC et LMO (les paramètres sont en GPa).

5.3.3. Rayon de la particule

Le rayon de la particule est un paramètre important sur les résultats. Dans une électrode, il est avantageux d'avoir de petites particules pour éviter les contraintes

induites par la diffusion. En fait, à partir de la figure 3.16, plus la particule est petite, plus les ions atteignent rapidement le centre (électrode positive) et la surface (électrode négative) lors de la décharge de la batterie. Et par conséquent, à un moment donné de la décharge, le gradient de concentration dans la particule est plus faible. En fait, les petites particules atteignent plus rapidement leur capacité maximale de stockage (état d'interaction) ou leur capacité minimale de stockage (état d'extraction).

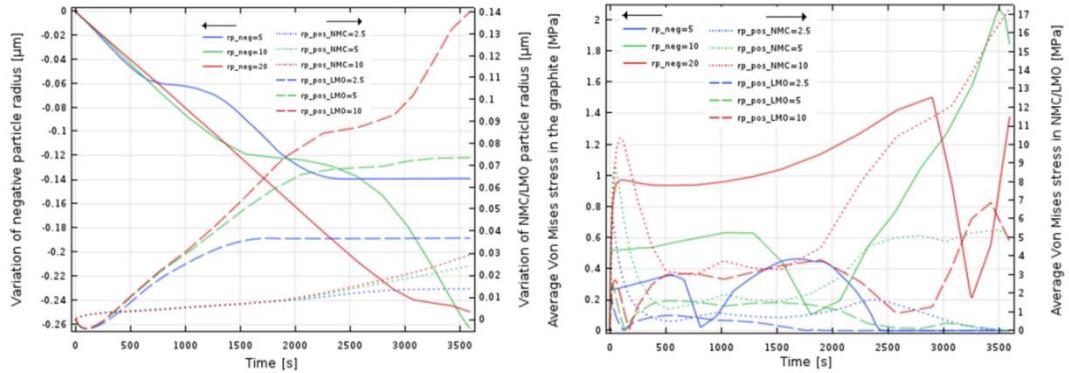


Figure 3.16: Effet du rayon des particules sur la contrainte (à gauche) et la variation du rayon (à droite) pour les particules constituées de graphite NMC et LMO (les paramètres sont exprimés en μm).

5.3.4. Courant de décharge

Le régime (vitesse de courant) de charge et de décharge est un paramètre important dans le choix des matériaux d'électrode. Les régimes élevés de charge correspondent aux courants qui chargent la batterie en moins de temps. Pour les véhicules électriques, les régimes élevés de décharge correspondent à une utilisation plus rapide de la batterie en phase d'accélération. Cependant, la batterie ne se comporte pas de la même manière pour tous les régimes. Le modèle chimique montre sur la figure 3.17 que les particules pendant l'état d'extraction contiennent une quantité inférieure de lithium pour les vitesses lentes de décharge. Par exemple, la concentration moyenne de lithium dans le graphite pour un régime C / 10 à la fin de la décharge est d'environ 350 mol/m^3 alors qu'elle est égale à 1050 mol/m^3 pour un régime 2C. De même, dans le cas d'un état d'insertion, la particule contient une quantité plus importante de lithium pour des régimes faibles. Le NMC et les LMO illustrent bien ce phénomène sur la figure 3.16, leurs concentrations à la fin de la décharge par un courant C/10 égal à 47100 mol/m^3 et 24300 mol/m^3 respectivement contre 46400 mol/m^3 et 24290 mol/m^3 pour un régime 20 fois plus rapide.

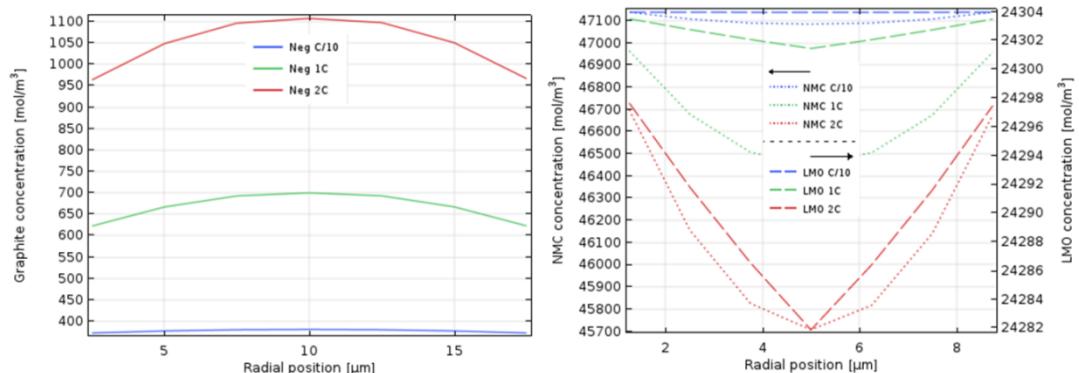


Figure 3.17: Effet du taux de décharge actuel sur la distribution de la concentration dans les particules de graphite (à gauche), de NMC et de LMO (à droite) à la fin de la période de décharge.

En outre, la figure 3.18 montre que les taux rapides de décharge correspondent à des courants élevés de décharge. À l'interface de la particule, le transport les ions s'effectue pendant une période plus courte. Cela génère un gradient de concentration plus élevé au niveau des particules et par conséquent plus de contraintes. Comme les particules sont plus chargées ou déchargées à faible vitesse, la variation d'épaisseur est plus grande.

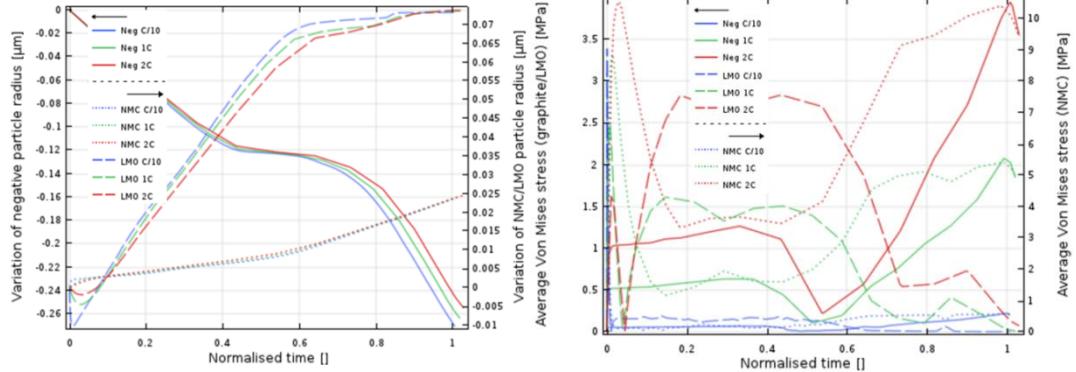


Figure 3.18: Effet du régime de décharge sur la variation du rayon (à gauche) et la moyenne des contraintes de Von Mises (à droite) pour les particules constituées de graphite NMC et LMO.

5.3.5. Pression externe

Dans cette partie, il convient de souligner que le calcul des variables du modèle électrochimique n'est pas influencé par la pression externe. La surtension ne change donc pas (l'approximation est justifiée dans la description du modèle électrochimique). Cependant, le flux arrivant à la surface est une fonction de la concentration surfacique résultant du modèle chimique. En conséquence, l'influence de la pression externe sur la chimie est prise en compte par le sous-modèle chimique de la particule et non pas par le modèle électrochimique de l'électrode poreuse.

Il est supposé que la pression est homogène dans notre modèle, c'est-à-dire que toutes les particules subissent la même pression externe. Le lien entre la pression sur la particule et la pression sur la cellule n'est pas pris en compte mais il sera étudié dans un chapitre ultérieur. En conséquence, l'étude paramétrique de la pression est qualitative et ne sert qu'à analyser son effet sur le comportement couplé de la particule et non pas sur la cellule car l'effet de la pression sur toute l'électrode dépend de la porosité, de l'arrangement des particules du comportement mécanique de l'électrolyte. L'étude est réalisée pour quatre valeurs de pression : 0, 1, 10, 100 MPa. Les valeurs élevées de pression correspondent à une cellule prismatique afin d'éviter toute variation d'épaisseur macroscopique. La pression nulle représente le cas d'une cellule Pouch isolée à l'extérieur de son module. Les pressions 1 et 10 MPa représentent un ordre de grandeur de la pression exercée sur une cellule Pouch dans un pack de batterie.

La figure 3.19 montre que l'effet de la pression est négligeable sur la variation de la température. Une augmentation de 0,07 [C] de la température pour une différence de 100 MPa de pression externe est enregistrée et cette légère variation est due à l'auto-échauffement des particules et à une légère modification de la source de chaleur due à la variation de la concentration.

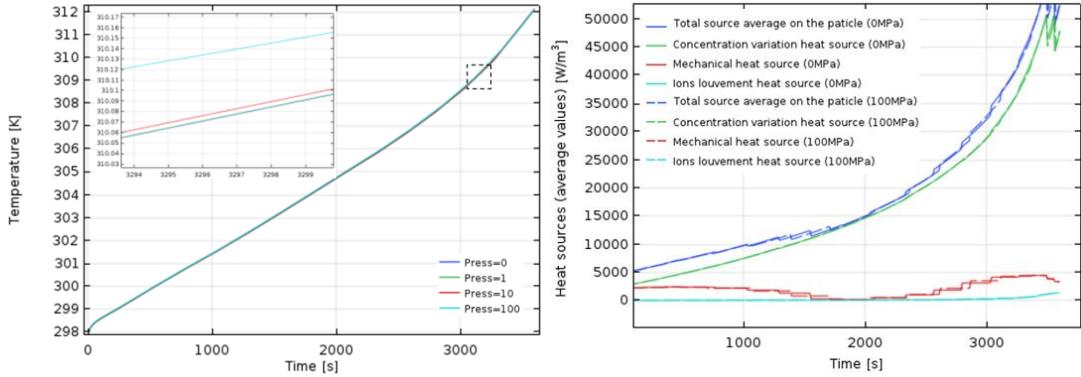


Figure 3.19: Effet de la pression externe sur le changement de température moyen (à gauche) et les sources de chaleur (à droite) sur le graphite (les paramètres sont en MPa).

La force externe est imposée pendant toute la durée de la décharge. La figure 3.20 montre que son effet mécanique est visible à $t = 0$ s. Le chargement mécanique initial ne modifie pas le déplacement dû à la déformation chimique. Ce résultat est dû à l'effet négligeable de la pression externe sur la différence de concentration en chaque point de la particule.

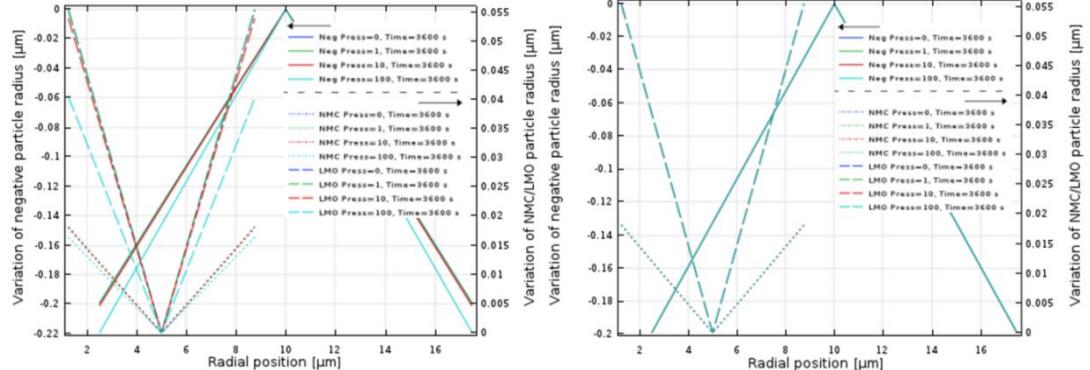


Figure 3.20: Effet de la pression externe sur le déplacement radial avec (à gauche) et sans (à droite) la considération de l'effet mécanique de la pression initiale.

Pour analyser cet effet, la figure 3.21 montre le profil de la concentration en lithium le long de la ligne de coupe passant par le centre et de direction \vec{x} à plusieurs pas de temps. Pour une particule en extraction (particule négative en décharge), la concentration en fin de décharge pour le cas d'une précontrainte de 100 MPa est supérieure à la concentration en fin de décharge dans le cas d'absence de précontraintes. L'effet n'est pas linéaire car la concentration est également plus élevée pour une pression de 1 MPa que pour une pression de 10 MPa. Dans le cas d'une particule à l'état d'insertion (LMO et NMC), la concentration la plus basse est enregistrée pour la pression de 100 MPa, puis pour les pressions 1 MPa et 0 MPa, et la plus élevée pour une pression de 10 MPa. En effet, il est à noter que la profondeur de décharge d'une cellule peut être augmentée en exerçant une pression modérée sur la batterie (et par conséquent sur les particules). Il est clair que pour des valeurs de pression élevées, la capacité de rétention de la particule diminue au fur et à mesure que son volume diminue. Les basses pressions n'ont pas cet impact sur le volume, mais leur influence sur la profondeur de décharge n'est pas encore expliquée dans la littérature.

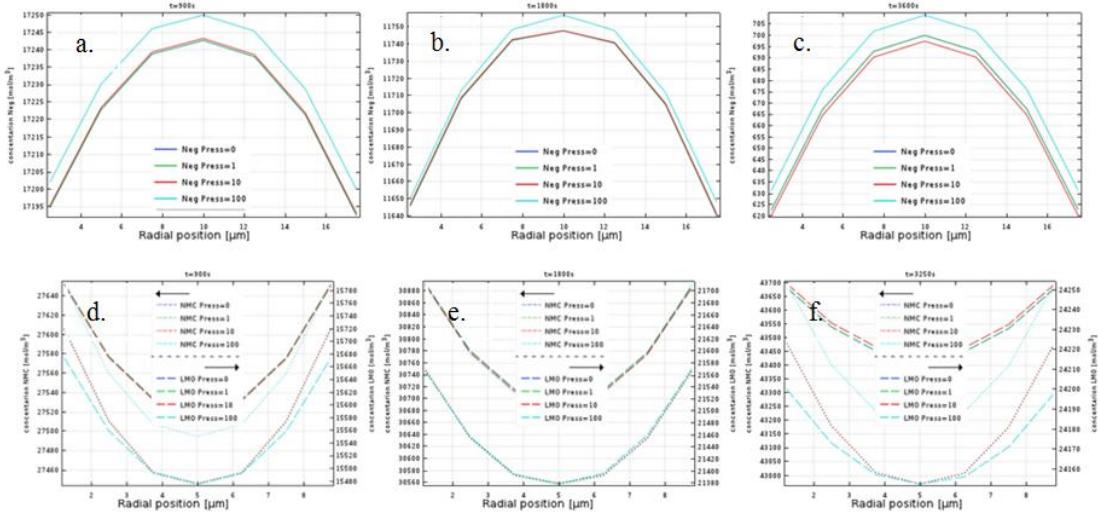


Figure 3.21: Effet de la pression externe sur la distribution de la concentration de graphite en a. $t = 900s$ b. $t = 1800$ et c. $t = 3600$ et pour NMC et LMO à d. $t = 900s$ e. $t = 1800$ et f. $t = 3600s$.

L'effet de la pression initiale sur la performance de la batterie a été abordé dans la littérature. J. Canarella [13] analyse expérimentalement l'effet de la pression initiale sur l'évolution des contraintes et l'état de santé (SOH) au cours du cyclage. Il conclut que les basses pressions assurent les meilleures performances et que les hautes pressions entraînent une diminution de la capacité de rétention.

5.3.6. Autres paramètres

Le coefficient de gonflement est directement pris en compte dans le calcul de la déformation de la particule. Il représente le rapport entre la variation du volume de la substance active de l'électrode et la variation de la concentration. La particule tend à s'opposer à cette déformation induisant plus de contraintes pour les volumes molaires partiels les plus élevés.

En ce qui concerne le coefficient K_{ch} , les valeurs trouvées dans la littérature [82] sont faibles. La variation de $\pm 20\%$ de sa valeur de référence ne modifie pas le comportement de la particule. Pour cette raison, ce coefficient peut être négligé et l'expression de l'énergie n'inclut plus ce terme, comme dans les travaux de L. Anand [78].

Enfin, le couplage entre le modèle électrochimique et les autres sous-modèles est assuré par une projection dans l'espace et dans le temps de la surtension à la surface de la particule. En conséquence, la position de la particule est le seul paramètre pouvant affecter les résultats. Cependant, la figure 2.7 montre que la surtension calculée par le modèle électrochimique et utilisée dans le calcul du courant d'échange varie légèrement dans le temps et dans la direction de l'épaisseur de l'électrode (près du collecteur, au milieu de l'électrode, près de séparateur). C'est pourquoi nous pouvons voir dans la figure 3.22 que la réponse mécanique ne varie pas avec le changement de position du centre de la particule, contrairement au cas où l'ensemble de l'électrode est pris en compte dans l'étude, puisque les conditions aux limites des particules situées à proximité du collecteur et du séparateur ne sont pas les mêmes. L'effet mécanique des particules sur le séparateur a été analysé dans quelques études [93] en adoptant un agencement 2D idéalisé de particules sphériques. Ces études montrent que les contraintes maximales dans les séparateurs se trouvent à la surface de contact entre les particules et le séparateur.

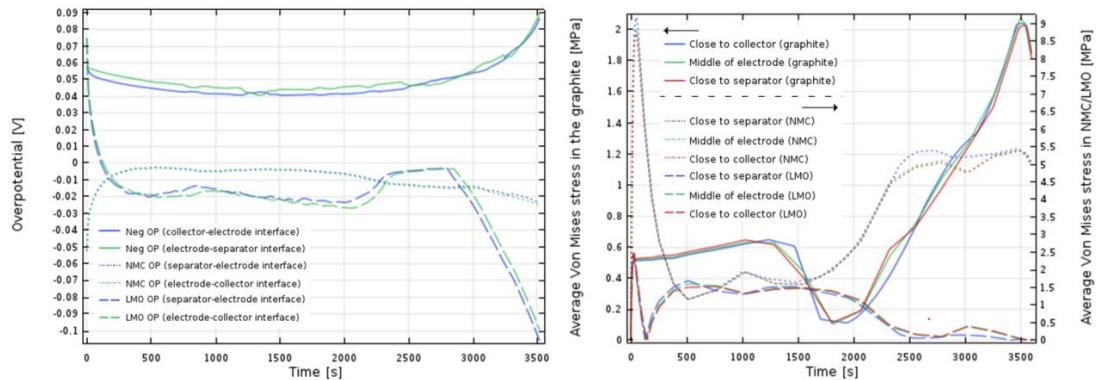


Figure 3.22: Effet de la position de la particule sur la surtension (à gauche) et le stress de Von Mises (à droite).

6. Conclusion

Le comportement multiphysique couplé mécanique, thermique et chimique d'une particule isolée appartenant à une électrode d'une cellule lithium ion soumise à un courant de décharge a été étudié dans ce chapitre. Trois types de particules ont été analysés : une particule en graphite de l'électrode négative et deux particules en NMC et en LMO de l'électrode positive.

Les interactions entre les particules, l'interface solide-électrolyte dans l'anode et les particules secondaires dans la cathode ne sont pas prises en compte dans cette étude. Lors de la décharge, la particule en graphite est à l'état d'extraction du lithium et les particules de l'électrode positive sont à l'état d'insertion. La réponse thermique de la particule après la décharge montre la présence d'une source de chaleur différente de la source de chaleur résistive due aux courants d'interface. Cette source est attribuée à la variation de la concentration à l'intérieur de la particule. Le modèle chimique de la particule permet de calculer la distribution de la concentration pour reproduire le profil de concentration moyen au centre et à la surface de la particule du modèle électrochimique développé dans le chapitre 2. La variation du volume due à l'intercalation du lithium est dominante par rapport à la déformation thermique et élastique du matériau. Cette déformation induit principalement un déplacement radial et des contraintes de traction et de compression radiales et tangentielles dans la particule en fonction de l'état d'intercalation/extraction et en fonction du gradient de la concentration. Cependant, pour les deux états, les contraintes de Von Mises sont inférieures à la limite d'élasticité et les particules ne risquent pas de se fissurer dans leur état isolé pour un seul cycle de charge/décharge.

De plus, une étude de sensibilité sur quelques paramètres clés a été réalisée. Les faibles valeurs du coefficient de diffusion chimique entraînent des distributions de concentration non uniformes et des contraintes mécaniques plus importantes. De plus, il est avantageux de concevoir des particules plus souples dans l'électrode car les particules rigides augmentent les contraintes et induisent des fissures et ne contribuent pas à la minimisation de la variation de volume. Par ailleurs, les petites particules permettent d'éviter les contraintes induites par la diffusion. Pour les paramètres choisis dans cette étude, le modèle chimique montre que les particules dans l'état d'extraction contiennent une quantité inférieure de lithium pour les régimes lents de décharge. Des régimes plus rapides de décharge génèrent un gradient de concentration plus élevé au niveau des particules et par conséquent plus de contraintes. Comme les particules sont

plus chargées ou déchargées à faible régime, la variation d'épaisseur est plus grande. Enfin, le calcul montre que l'effet de la pression est négligeable sur la variation de la température, la déformation chimique et la déformation totale. Cependant, il est démontré qu'une valeur modérée de pression externe entraîne un temps de décharge plus long.

Partie II : Modélisation électrochimique et caractérisation de l'état local chimio-thermomécanique d'une cellule pendant des cycles répétés de charge-décharge

Le gonflement irréversible des batteries lithium-ion est attribué à la formation d'une couche à la surface de la matière active des électrodes. Cette couche est responsable de la baisse de la capacité des batteries au cours du cyclage. Dans cette partie, un modèle de durée de vie permettant de prédire l'état de santé de la batterie et de quantifier l'évolution du volume de la couche SEI formée est développé.

Chapitre 4

Introduction à la modélisation du vieillissement électrochimique

1. Introduction

La couche SEI (Solide Electrolyte Interface) est la cause principale de la dégradation des performances des batteries lithium ion. En effet, la diminution de la capacité est attribuée aux ions Li^+ issus des électrodes et de l'électrolyte qui se déposent sur la surface des particules des électrodes et ne participent plus aux réactions dans la batterie [96]. Ainsi, la perte des ions Li^+ qui étaient disponibles dans les électrodes entraîne une baisse irréversible de la capacité dès les premiers cycles, tandis que la perte des ions Li^+ de l'électrolyte diminue le transport des espèces en phase liquide et augmente la résistance électrique de l'électrolyte [49,97]. 10% de la capacité initiale est perdue dans la phase de formation de la couche SEI dans les premiers cycles [98] et plus de 50% peut être attribuée à la croissance de la couche SEI [99,100].

Dans ce chapitre, une brève étude bibliographique sur la couche SEI est présentée afin de mettre l'accent sur son rôle principal dans la baisse de la capacité des batteries lithium ion. Ensuite, le modèle d'Ekstrom [117] qui étudie le vieillissement de la batterie, fondé sur la croissance de la couche SEI, est implémenté en utilisant les données expérimentales de la cellule Pouch. Une critique du modèle est développée compte tenu des résultats numériques trouvés.

2. Etat de l'art de la couche SEI

2.1. Rôle et formation

La couche SEI se forme lorsque le potentiel d'oxydo-réduction des électrodes se situe en dehors de la fenêtre électrochimique de l'électrolyte [101]. Pour le cas de l'anode, la SEI est formée car les électrolytes typiques ne sont pas stables d'un point de vue électrochimique par rapport au potentiel électrique de cette électrode qui passe en dessous de la limite inférieure de la stabilité de l'électrolyte pendant la charge [102]. Concernant la cathode, une couche SEI peut également se former sur cette électrode quand son potentiel d'oxydation dépasse celui du fonctionnement de l'électrolyte [4,103] mais son impact sur la performance des cellules est généralement inférieur.

Bien qu'elle entraîne une baisse de la capacité, la SEI a un rôle protecteur de

l'électrode. C'est une couche passive qui empêche la réduction des espèces de l'électrolyte en bloquant le transport des électrons de l'électrode vers l'électrolyte [96] tout en laissant passer les ions lithium au cours du cyclage [104] et en limitant le passage d'autres espèces de l'électrolyte [105] (figure 4.1). Cette SEI est donc nécessaire au fonctionnement des batteries Li-ion. Pour garantir une meilleure durabilité, elle est contrôlée au cours de sa formation pendant les premiers cycles par le fabricant en appliquant des profils électriques spécifiques assurant une couche plus dense et plus protectrice.

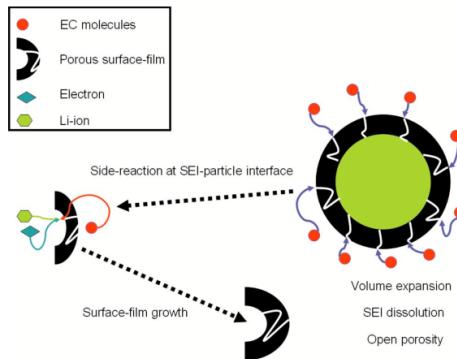


Figure 4.1: Processus de formation du produit de la couche SEI suite à la réduction du solvant dans l'électrolyte [114].

La formation de la SEI est un processus en deux étapes. Au cours de la première étape, lorsque l'électrode en graphite est polarisée, les composants organiques de l'électrolyte se décomposent pour former de nouvelles espèces chimiques : elle contenait principalement des composés polymères organiques faiblement retenus pendant cette étape [106,107]. Dans la deuxième étape, les produits ayant une faible solubilité se déposent et se transforment en une structure plus compacte de sels inorganiques [107]. Une fois bien formée, le SEI doit avoir une conductivité ionique élevée aux ions Li^+ et une conductivité électronique négligeable pour empêcher une réduction supplémentaire de l'électrolyte sur la surface du graphite [102].

2.2. Composition

La couche SEI de l'anode est composée de précipités provenant de la décomposition des solvants, des sels, des ions lithium et des impuretés dans l'électrolyte [97, 101]. Elle se forme surtout pendant les premières charges ou l'électrode est encore en contact direct avec l'électrolyte, mais la formation se poursuit lentement et progressivement [102] même en présence de la couche à cause de la fuite d'électrons de l'anode. [105,106]. Cependant, la composition chimique du film SEI est difficile à déterminer exactement étant donné qu'elle est affectée non seulement par l'électrolyte, mais aussi par l'état de surface de l'électrode [102]. En plus, le mécanisme de formation et de la croissance de la SEI n'est pas encore complètement compris étant donné que les réactions de la réduction de l'électrolyte ne sont pas claires [110] et les propriétés chimiques et physiques des produits résultants ne sont pas maîtrisés [102].

Néanmoins, la SEI a été considérée comme ayant une structure complexe et hétérogène de type bicouche. La sous-couche externe près de l'électrolyte, hétérogène poreuse et perméable aux espèces de l'électrolyte, est constituée d'une grande partie de composants organiques (dilithium éthylène glycol dicarbonate (Li_2EDC) et ROLi , où R dépend du solvant). La sous-couche interne à l'interface avec les particules de

l'électrode, plus dense, est principalement constituée de composés inorganiques (Li_2CO_3 , LiF et Li_2O) qui protègent la surface de l'anode et empêchent sa réduction tout en autorisant le transport des ions Li^+ [102, 110]. Li_2CO_3 est généralement abondant sur une anode en graphite que LiO_2 en raison de la faible concentration de lithium à la surface de l'anode en graphite [111]. D'autres produits organiques peuvent être considérés dans la composition de la SEI comme $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ et $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$ mais qui sont plus faciles à dissoudre que les produits inorganiques tel que Li_2O et Li_2CO_3 [39].

D. Aurbach [112] a conclu que les produits dominants étaient l'éthylène-dicarbonate de lithium $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ et le gaz d'éthylène résultant de la réduction à un électron de l'**EC**. C-R. Yang [113] a également étudié la composition du film SEI passif sur la surface de l'anode de carbone en contact avec un électrolyte à base d'**EC**. Ils ont observé que le film SEI passif contient principalement du $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$.

2.3. Evolution

En réalité, la couche SEI s'épaissit progressivement pendant les cycles répétés de charge-décharge en raison de l'exposition des électrons aux composants de l'électrolyte à la surface du graphite et à la diffusion des espèces de l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode. Le taux de croissance de la couche SEI est contrôlé par le taux d'alimentation du réactif électrolytique ainsi que par la cinétique de sa décomposition à la surface des particules de graphite.

2.3.1. Mécanisme de croissance

Etant donné que le mécanisme de formation et de croissance de la couche SEI n'est pas complètement compris, plusieurs modèles fondés sur des divers phénomènes contrôlant les réactions de réduction de l'électrolyte ont été abordés dans littérature.

2.3.1.1. Mécanismes d'origine électrochimique

Le mécanisme de croissance de la couche SEI impliquant à la fois la diffusion des espèces de l'électrolyte à travers le SEI et la cinétique des réactions de réduction a été modélisé en détail dans [114] concluant que la croissance de SEI est plutôt contrôlée par la diffusion (vitesse de la réaction est égale au taux de transport des réactifs) que par la cinétique (le produit majoritaire obtenu est celui le plus rapidement formé). Cependant, Ramadass [115] et M. Safari [116] ont considéré un mécanisme de croissance de la couche SEI cinétiquement limité afin de simplifier le problème. Aucune limitation de transport pour le solvant à travers la couche SEI n'a été donc considérée [115], c'est-à-dire que le solvant était supposé être abondant à la surface de l'anode [114].

Par ailleurs, La croissance de la couche SEI peut être limitée par la fuite d'électrons à travers la couche SEI. E. Peled [43] a élaboré un modèle de croissance parabolique de la couche SEI fondé sur l'hypothèse que la fuite d'électrons à travers la couche SEI est le processus limitant sa croissance.

En outre, le réducteur de l'ion manganèse peut également conduire à la croissance de la couche SEI. En effet, Les ions Mn^{2+} peuvent se dissoudre à partir de la cathode LiMn_2O_4 , migrer vers la surface de l'anode et provoquer une croissance de la couche SEI [109].

2.3.1.2. Mécanismes d'origine mécanique

Les changements de volume cycliques d'une particule d'anode pendant la phase l'intercalation entraînent la fissuration de la couche SEI à la surface de la particule d'anode. Une nouvelle couche SEI est ensuite formée sur la surface de la particule fraîchement exposée, un processus qui consomme plus d'ions Li^+ et provoque une perte de capacité supplémentaire [36].

I. Laresgoiti dans [29] a développé un modèle de vieillissement de la batterie fondé sur la perte irréversible du lithium due à l'effet de rupture et de réparation de la couche SEI. La rupture de la couche SEI produite par l'expansion des particules du matériau actif exposera le matériau actif nu à l'électrolyte, entraînant une réduction supplémentaire de l'électrolyte. Etant donné que la déformation de la matière active est cyclique, chaque cycle contribue à la baisse finale de la capacité. En effet, Laresgoiti [29] suppose que la perte de la capacité est proportionnelle à l'endommagement mécanique de la couche SEI et c'est l'amplitude de la contrainte cyclique qui caractérise l'endommagement partiel de chaque cycle.

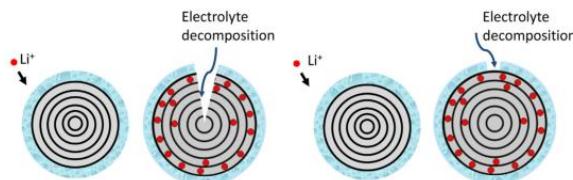


Figure 4.2: Rupture et réparation de la couche SEI [29]

2.3.2. Epaisseur de la couche SEI: ordre de grandeur

L'épaisseur dépend fortement de la composition chimique de la solution [117]. Mukhopadhyay [45] a montré qu'une couche SEI de ≈ 100 nm d'épaisseur s'est formée sur l'anode en graphite (CVDC) après 50 cycles de charge et de décharge. La couche polycristalline interne a une épaisseur d'au moins 1,5 à 2 nm, tandis que la couche externe peut avoir une épaisseur de l'ordre de 100 nm [117].

3. Modèle électrochimique d'endurance

3.1. Modèle théorique

Pour décrire le modèle électrochimique de cyclage, on se base sur les articles de P. Ramadass [114] et de G. Ning [118]. L'expression cinétique des réactions de formation de la couche SEI est issue de l'article d'Ekstrom [117].

On suppose que la baisse de la capacité de la batterie est liée aux réactions parasites de la réduction de l'électrolyte (principalement du solvant Ethylene Carbonate (EC)) et à la formation et à la croissance de la couche SEI. D. Aurbach [112] rapporte que $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ (lithium ethylene dicarbonate) et le gaz d'éthylène (C_2H_4) sont les principaux produits dominants de la réaction de réduction de l'EC par un mécanisme à un seul électron.



3.1.1. Densité de courant d'échange

La couche SEI se développe sur l'anode, et on néglige sa présence sur les particules de la cathode. Le courant sur l'interface des particules de l'électrode négative s'écrit alors comme ci-dessous :

$$j_{neg} = j_n + j_{sei} \quad (4.1)$$

Les courants d'intercalation du Li⁺ dans les particules des deux électrodes j_n sont décrits par les équations de Butler-Volmer (voir Eq.2.63).

j_{sei} représente la densité de courant des réactions parasites de réduction de l'électrolyte à l'interface de la particule de graphite décrite par l'équation



On suppose que la couche SEI renferme des micropores qui sont toujours présents, et des macrospores qui sont dus à l'augmentation de volume des particules de graphite lors de la charge. Par conséquent, le vieillissement de la batterie est accéléré par l'intercalation du lithium dans la matière active de l'électrode négative. j_{sei} est définie comme suit

$$j_{sei} = j_{cov} + j_{crd} \quad (4.2)$$

avec j_{cov} la contribution des surfaces des particules des graphites qui sont couvertes par une couche intacte de SEI (sans macrospores), et j_{crd} représente la contribution des surfaces des particules de graphite avec une couche SEI fissurée à cause de l'expansion du graphite lors de l'intercalation.

On suppose que la baisse de la capacité est due à la couche SEI qui est formée suite aux réactions de réductions de l'électrolyte. Ces réactions sont sous contrôle cinétique et diffusif, c.à.d. l'expression du courant de la couche SEI est composée d'un terme cinétique décrit par le courant passant par une couche limite de Nernst et d'un terme décrivant le transport de masse limitant, j_{cov} et j_{crd} s'écrivent :

$$j_{cov} = \frac{j_{kin,cov}}{1 + \frac{j_{kin,cov}}{j_{lim,cov}}}, j_{crd} = \frac{j_{kin,crd}}{1 + \frac{j_{kin,crd}}{j_{lim,crd}}} \quad (4.3)$$

Les indices *kin* et *lim* signifient respectivement le courant cinétique (en absence de limitations de transport de masse) et la densité de courant maximale des réactions de formation de la couche SEI à cause des limitations de transport.

Le courant cinétique suit l'expression cathodique irréversible de Tafel

$$j_{kin,cov} = -\varepsilon_{cov} j_{sei,0}^{loc} \exp\left(-\frac{\alpha_{sei} F}{RT} \eta_{sei}\right) \quad (4.4)$$

$$j_{kin,crd} = -\varepsilon_{crd} j_{sei,0}^{loc} \exp\left(-\frac{\alpha_{sei} F}{RT} \eta_{sei}\right) \quad (4.5)$$

La limitation du transport de masse impose

$$j_{lim,cov} = -\frac{\varepsilon_{cov} c_{EC} D_{cov} FA}{\delta} \quad (4.6)$$

$$j_{lim,crd} = -\frac{\varepsilon_{crd} c_{EC} D_{crd} FA}{\delta} \quad (4.7)$$

c_{EC} est la concentration du solvant EC dans la couche SEI. δ représente l'épaisseur de la couche SEI formée lors de la réaction de réduction d'EC de l'électrolyte et A l'aire de la section de l'électrode négative. Les coefficients de diffusion du solvant dans les micropores et les macrospores de la couche SEI sont liés à la tortuosité (terme défini dans le chapitre 2) par la relation

$$D_{crd} = \frac{D}{\tau_{crd}}, D_{cov} = \frac{D}{\tau_{cov}} \quad (4.8)$$

Pour simplifier, on suppose que les tortuosités des deux milieux sont égales c.à.d. $\tau_{crd} = \tau_{cov}$.

ε_{cov} est la porosité supposée constante dans des zones couvertes de la couche SEI renfermant des microfissures et ε_{crd} est la fraction volumique des macrofissures dans la couche SEI, on suppose qu'elle est proportionnelle au taux d'expansion de la matière active dans l'électrode négative et vérifie

$$\varepsilon_{crd} = a_{crd} K_{crd} \quad (4.9)$$

a_{crd} est un facteur de proportionnalité et K_{crd} est un facteur d'expansion (taux de gonflement) qui dépend de l'état de charge de l'électrode négative, qui est nul pendant les décharges.

$$K_{crd} = -K \frac{j_n}{j_{1C,loc}} \quad (4.10)$$

K étant le taux de variation du volume de la particule pendant la charge par rapport à la stoechiométrie du lithium dans la particule du graphite (figure 4.3). La déformation est plus importante pour une stoechiométrie entre 0 et 0.3. K est nulle entre 0.3 et 0.7 étant donné que la déformation est négligeable dans cet intervalle d'état de charge.

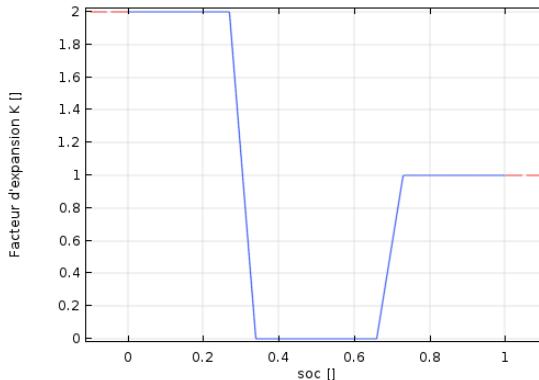


Figure 4.3: Profil approximatif du taux de déformation de la particule pendant la charge par rapport à son état de charge

Soit $j_{1C,loc}$ la densité locale du courant de décharge de la couche SEI

$$j_{1C,loc} = \frac{I_{1c}}{A_{active}} = \frac{i_{1c}A}{A_{active}} = \frac{i_{1c}}{a_{p,neg}L_{neg}} \quad (4.11)$$

Avec $I_{1c}[A]$ est le courant pour une décharge complète pendant 1 heure

$$I_{1c} = \frac{Q_{batterie}}{t_{decharge}} \quad (4.12)$$

$i_{1c}[A \cdot m^{-2}]$ est la densité surfacique du courant de décharge pour une décharge

complète pendant 1 heure

$$i_{1c} = \frac{I_{1c}}{A} \quad (4.13)$$

Soient Q_{sei}^{tot} [C], Q_{sei} [C.m⁻³] et Q_{sei}^{surf} [C.m⁻²] la quantité de charge totale dans la cellule, la densité volumique de la quantité de charge et la densité surfacique de la quantité de charge, perdues dues à la formation de la couche SEI et définies par:

$$Q_{sei}^{tot} = V_{electrode} F c_{sei}, \quad Q_{sei} = F c_{sei}, \quad Q_{sei}^{surf} = \frac{F c_{sei}}{a_{p,neg}} \quad (4.14)$$

Et soit le courant d'échange non-dimensionnel pour les surfaces sans les macrospores défini par

$$J = \frac{\varepsilon_{cov} I_{s,0}}{I_{1c,loc}} = \frac{\varepsilon_{cov} j_{0,loc}}{j_{1c,loc}} \quad (4.15)$$

De la même manière que $j_{1c,loc}$, on définit $j_{0,loc}$ par

$$j_{0,loc} = \frac{I_{s,0}}{A_{active}} = \frac{i_{s,0} A}{A_{active}} = \frac{i_{s,0}}{a_{p,neg} L_{neg}} \quad (4.16)$$

Avec $I_{s,0}$ (respectivement $i_{s,0}$) est le courant d'échange (respectivement densité surfacique du courant d'échange) des réactions parasites.

Soit H le facteur relatif d'expansion (n'a pas de sens physique) et f un paramètre de fréquence définis par

$$H = \frac{a_{crd}}{\varepsilon_{cov}}, \quad f = \frac{\delta V I_{1c}^2}{\varepsilon_{cov} Q_{sei} c_{sei} D_{cov} F A} = \frac{\delta V j_{1c,loc}^2 a_{p,neg} L_{neg}}{\varepsilon_{cov} Q_{sei} c_{sei} D_{cov} F} \quad (4.17)$$

Finalement, le courant des réactions de formation de la couche SEI a pour expression :

$$j_{sei} = -(1 + HK_{crd}) \frac{J j_{1c,loc}}{\exp\left(\frac{\alpha_s F}{RT} \eta_s\right) + \frac{Q_{sei}^{surf} f J}{j_{1c,loc}}} \quad (4.18)$$

3.1.2. Variation de la concentration du produit de la couche SEI

Afin de calculer le profil de la concentration du solvant dans la couche SEI, M. Safari [114] suppose que le transport de masse du solvant EC dans la couche SEI se fait par diffusion et par convection. Des conditions aux limites à $r = R$ et à $r = R + \delta$ (avec r coordonnée radiale, R rayon de la particule de l'électrode négative et δ l'épaisseur de la SEI) sont nécessaires pour résoudre l'équation de conservation de masse.

Pour simplifier le problème et minimiser le nombre des paramètres, on néglige les variations spatiales de la concentration du solvant dans la couche SEI. On suppose que la baisse de la capacité est due à la couche SEI formée suite aux réactions de réduction de l'électrolyte. La variation de la capacité totale perdue au cours des cycles répétés de charge-décharge est égale au courant total des réactions parasites dans l'anode et s'exprime par

$$\frac{dQ_{sei}^{tot}}{dt} = I_{sei} = A_{active} j_{sei} \quad (4.19)$$

La variation de la densité volumique de la capacité perdue est par conséquent égale à

$$\frac{dQ_{sei}}{dt} = \frac{A_{active}}{V_{electrode}} j_{sei} = A_v j_{sei} \quad (4.20)$$

D'après Eq.4.14 et Eq.4.20, la variation par rapport au temps de la concentration des produits de la couche SEI est décrite par la relation suivante :

$$\frac{dc_{sei}}{dt} = \frac{A_v j_{sei}}{F} \quad (4.21)$$

3.1.3. Variation de l'épaisseur de la couche SEI

La variation d'épaisseur de la couche SEI est estimée suivant cette expression [116]

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_0 + \frac{M_{sei} Q_{sei}^{vol}}{\nu_{Li} F \rho_{sei} A_{active}} \\ &= \delta_0 + \frac{M_{sei} Q_{sei} V_{electrode}}{\nu_{Li} F \rho_{sei} A_{active}} = \delta_0 + \frac{M_{sei} c_{sei}}{\nu_{Li} F \rho_{sei} A_v} \end{aligned} \quad (4.22)$$

Avec δ_0 est l'épaisseur initiale de la SEI au début du cyclage, ν_{Li} est la stoechiométrie du produit SEI (le produit SEI est assumée être $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$) et donc $\nu_{Li} = 2$. Cette équation se réécrit comme suit

$$\frac{d\delta_{sei}}{dt} = \frac{M_{sei} j_{sei}}{2 F \rho_{sei}} \quad (4.23)$$

3.1.4. Résistance de la couche SEI

La croissance de la couche SEI augmente la résistivité de la cellule car celle-ci s'oppose au passage des électrons entre l'électrolyte et la surface de la particule. La résistance de la couche SEI r_{sei} [$\Omega \cdot m^2$] est une fonction qui dépend de son épaisseur et sa conductivité électrique

$$r_{sei} = \frac{\delta}{\kappa_{sei}} \quad (4.24)$$

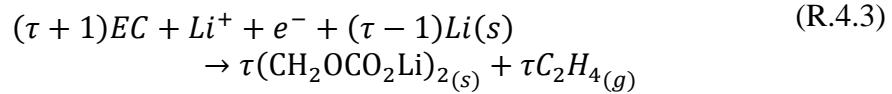
La surtension due à la présence de la couche SEI a donc pour expression

$$\eta_{sei} = \phi_s - \phi_e - U_{sei}^\theta - r_{sei} j_{neg} \quad (4.25)$$

3.1.5. Facteur d'accélération

La batterie perd sa capacité après plusieurs cycles, la perte enregistrée entre deux cycles successifs est négligeable. En considérant que chaque cycle modélisé peut représenter une moyenne du comportement électrochimique d'un certain nombre de cycles τ , et en supposant que tout le lithium capturé par la couche SEI est vu comme une perte de charge de l'électrode négative, la perte de capacité peut être accélérée en

réécrivant la stœchiométrie de la réaction de formation de la couche SEI selon [131]



τ peut être interprétée comme étant le facteur d'accélération, représentant le nombre réel de cycles, chaque cycle simulé étant représenté. Dans ce cas, $v_{SEI} = 2\tau$.

3.2. Implémentation

Le modèle d'endurance de la batterie correspond au modèle de décharge développé dans le chapitre 2 en lui ajoutant la contribution de la couche SEI au cours des cycles répétés. On utilise pour cela le module 'Lithium-Ion Battery' interne de Comsol. Pendant chaque cycle, la charge suit un protocole CCCV (Constant Current Constant Voltage) et la décharge suit le protocole CC (Constant Current).

La cellule qui fait l'objet de l'étude est représentée avec une géométrie 1D (figure 2.1) composée d'une électrode négative, une électrode positive et un séparateur. La diffusion du lithium dans la particule est prise en compte par l'outil 'Particle Intercalation' et la cinématique est considérée par l'implémentation de l'équation de Butler-Volmer grâce à l'outil 'Porous Electrode Reaction'. L'électrolyte est une solution binaire liquide constituée de LiPF₆ dans 1:1 EC:DEC (tableau 2.1) où le transport des solutés se fait par diffusion et migration.

L'outil 'Dissolving-Depositing Species' est utilisé pour considérer les réactions parasites dans l'électrode négative. La cinétique suit le modèle d'Ekstrom [117] et considère un seul électron d'échange. Les propriétés de la couche SEI sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1: Paramètre du modèle

Paramètres	Valeur	Référence
κ [S/m]	5e-6	[114]
M_{sei} [kg/mol]	0.1	[118]
ρ_{sei} [kg/m ³]	2100	[118]
δ_0 [nm]	1	[125]
α_{sei}	0.69	[117]
J	8.4e-4	[117]
f [1/s]	2.0e2	[117]
H	6.7	[117]
T	45°C	

3.3. Résultats et Validation expérimentale

Des résultats des tests d'endurance sur quelques cellules Pouch ont été exploités afin de pouvoir les comparer avec les résultats numériques. Le temps de calcul serait important si on voulait représenter tous les 1200 cycles. Pour cela une étude paramétrique préliminaire du facteur d'accélération sur la dégradation de la capacité de la batterie a été réalisée. De plus, étant donné que le modèle de Ekstrom [117] est fortement sensible par rapport aux J , f et H , d'autres études sont aussi menées pour analyser l'influence de la variation de ces paramètres.

Comme la perte de lithium est attribuée à la formation de la couche SEI dans notre

modèle, la capacité relative de la batterie est calculée comme suit [117] :

$$C_{batt} = \frac{Q_{batt,0} - Q_{SEI}}{Q_{batt,0}} \quad (4.26)$$

Bien que le facteur d'accélération permette de gagner du temps de calcul en considérant un cycle représentatif pour un regroupement de cycles, une différence entre 1% et 2% comme perte de capacité entre deux facteurs d'accélération égaux à 50 et 400 a été enregistrée dans figure 4.4 en début de cyclage. Cette différence diminue en fin de cyclage, ce qui nous autorise à utiliser les facteurs d'accélération élevés pour étudier l'influence de certains paramètres sur la performance de la batterie tout au long du cyclage.

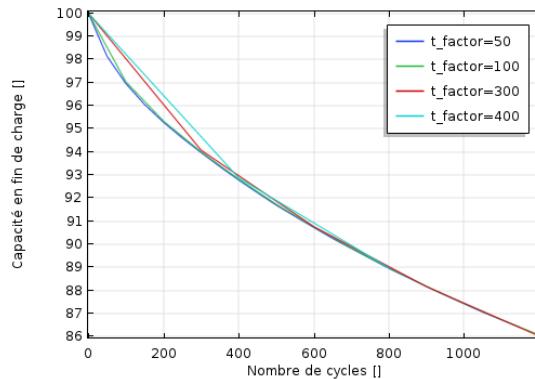


Figure 4.4: Effet du paramètres d'accélération sur le profil de SOH en fonction du nombre de cycles ($H=6.7$, $J=8.4E-4$, $f=200$ 1/s)

La figure 4.5 montre que le modèle est fortement sensible à J , f et H et qu'un ajustement par rapport à l'expérimental est requis afin d'avoir une bonne corrélation avec la baisse de la capacité réelle au cours des cyclages.

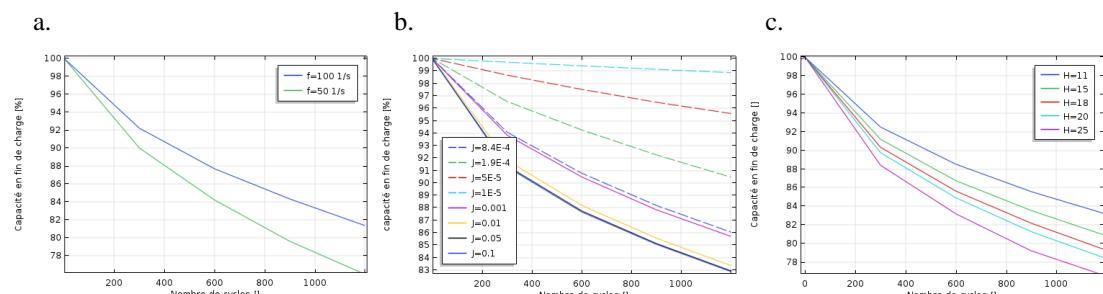


Figure 4.5: Effet du paramètres a. f ($t_factor=300$ $J=8.4E-4$, $H=6.7$) b. J ($t_factor=300$ $H=6.7$, $f=200$ 1/s) c. H (t factor 300 $J=8.4E-4$, $f=200$ 1/s) sur la profile de SOH en fonction du nombre de cycles.

D'ailleurs, les valeurs qui étaient choisies par ajustement dans [117] ne corrèlent pas avec les résultats expérimentaux de Renault. Une autre manière d'identification des paramètres est nécessaire pour se rapprocher des résultats (voir figure 4.6). On pourrait procéder à une optimisation pour trouver la meilleure combinaison pour se rapprocher des courbes expérimentales. Cependant, il serait plus intéressant d'identifier les valeurs par un seul exemple et d'avoir un modèle permettant de prédire le comportement de tous les cas d'étude, ou bien d'avoir une méthode autre que l'ajustement afin de déterminer ces paramètres.

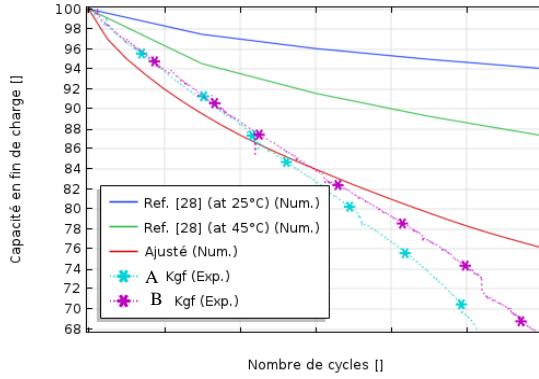


Figure 4.6: Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux de la capacité en fin de charge en fonction du nombre de cycles (Bleu: $t_{\text{factor}}=300$, $\alpha=0.69$, $J=1.9\text{E-}4$, $f=1100$ 1/s, $H=11$; Vert: $t_{\text{factor}}=300$, $\alpha=0.67$, $J=8.4\text{E-}4$, $f=200$ 1/s, $H=6.7$; rouge: $t_{\text{factor}}=50$, $\alpha=0.67$, $J=8.4\text{E-}4$, $f=50$ 1/s, $H=9$).

Dans ce qui suit, on travaille avec les paramètres du modèle ajusté de la figure 4.6, c.à.d. $\tau = 50$, $\alpha_{\text{sei}}=0.67$, $J=8.4\text{E-}4$, $f=50$ [1/s], $H=9$.

Le profil de la tension au cours de la décharge à différents moments du cyclage a été représenté dans la figure 4.7. Une polarisation qui évolue en fonction du nombre des cycles est enregistrée au début de chaque décharge. Ceci est dû à l'augmentation de la résistivité de la cellule à cause de la croissance de la couche SEI. Les résultats peuvent être corrigés si le profil de la variation de la conductivité électrique de la couche pendant le cyclage est accessible.

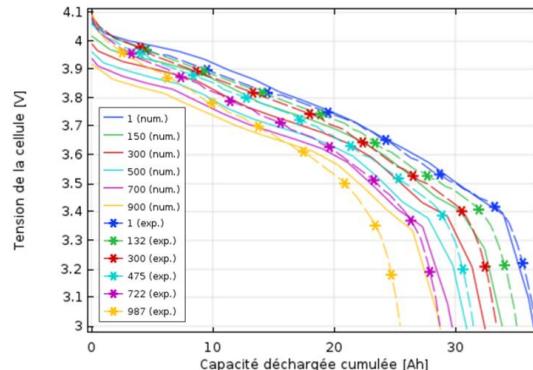


Figure 4.7: Comparaison du profil expérimental et numérique de la tension pendant la décharge à différents nombre de cycles.

L'évolution de l'épaisseur de la couche SEI est illustrée dans la figure 4.8. L'épaisseur croît de 1nm au début de cyclage et dépasse les 400nm après les 1000 premiers cycles.

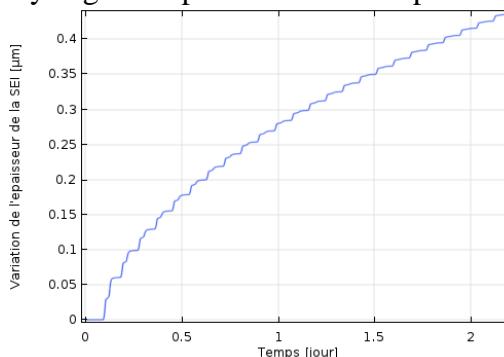


Figure 4.8: Variation de l'épaisseur de la couche SEI en fonction de temps de cyclage.

4. Conclusion

Nous avons présenté ici un modèle pour la dégradation de la capacité de la batterie. Cependant, le modèle est fortement sensible aux paramètres qui sont déterminés par ajustement par rapport aux courbes expérimentales. En plus, l'approche utilisée pour considérer l'impact mécanique sur la couche SEI doit être vue comme semi-empirique, en particulier la relation linéaire entre le volume des macrospores et le taux d'expansion du graphite.

Pour cela, une approche plus robuste prenant en compte l'endommagement de la couche SEI au cours du temps est développée au chapitre suivant.

Chapitre 5

Modèle de durée de vie de batterie lithium-ion fondé sur l'état thermomécanique de la couche SEI

1. Introduction

Dans le chapitre 4, le modèle de durée de vie développé par H. Ekstrom [117] a été appliqué. Le modèle est fortement sensible aux paramètres ajustés selon le cas d'étude. Dans ce chapitre, nous proposons une théorie fondé sur l'endommagement de la couche SEI permettant la prédiction de la durée de vie de la batterie. Pour cela, dans un premier temps, le modèle d'endommagement développé par Z. Moumni [124] et détaillé dans l'annexe B est appliqué sur une couche SEI d'épaisseur fixe. Dans un second temps, un modèle de calcul des contraintes dues à la croissance de la couche SEI est développé. Les deux théories sont par la suite combinées afin de prédire l'endommagement de la couche SEI lors de sa croissance pendant les cycles répétés de charge et de décharge. Enfin, le modèle de durée est amélioré grâce aux variables issues du modèle de l'endommagement et de la croissance de la couche SEI.

2. Modèle d'endommagement de la couche SEI

Il a été expérimentalement révélé que la couche SEI formée sur la matière active d'une électrode négative à base de graphite ou de silicium peut ne pas être en mesure de s'adapter aux changements de volume des particules des électrodes lors de l'insertion/désinsertion du lithium [118] conduisant à une structure ouverte permettant la décomposition électrolytique à petite échelle lorsque le solvant percole à travers les fissures [33]. La couche SEI est relativement stable sur l'électrode en graphite mais peut encore se fissurer en raison de l'expansion et de la contraction du volume pendant le cycle [110]. Avoir une couche SEI plus stable mécaniquement signifie qu'elle doit s'adapter à la déformation cyclique des particules de l'électrode sans qu'elle soit endommagée. Pour cela, une couche SEI plus adhésive aux particules et plus flexibles permet une baisse de sa croissance [110].

Dans cette section, le formalisme d'endommagement fragile partiel est appliqué sur la couche SEI qui subit les contraintes issues de la déformation cyclique de la particule. A noter que le modèle d'endommagement développé par Z. Moumni [124] ne tient pas compte du couplage thermomécanique. Pour cela, le modèle est généralisé afin d'ajouter l'aspect thermique et d'étudier l'effet du couplage thermomécanique sur l'endommagement.

2.1. Formulation du problème

2.1.1. Equilibre de l'énergie libre

Une couche SEI isolée est considérée comme un milieu continu occupant à $t = 0$ une configuration de référence Ω_0 de frontière $\partial\Omega_0$. Elle est constituée de points matériels identifiés à leurs positions \underline{X} dans Ω_0 . A l'instant t , le système matériel occupe un domaine $\Omega(t)$ de frontière $\partial\Omega(t)$ où le point matériel \underline{X} occupe la position \underline{x} . On travaille dans le cadre de l'hypothèse des petites transformations étant donné qu'on estime que les déformations générées par la déformation des particules lors de l'intercalation du lithium ne dépassent pas 10%. L'évolution du milieu sous l'action de contraintes mécaniques et thermiques peut être supposée comme une succession d'états d'équilibre. Cela signifie que cette évolution est telle qu'elle peut être définie par les caractéristiques thermodynamiques de ces états d'équilibre successifs. La couche SEI est supposée être un système thermodynamique de sorte qu'une énergie interne et une entropie puissent lui être associées [81].

A épaisseur donnée, on assume que la couche SEI est un système fermé et que la quantité de matière dans le matériau ne change pas. La dissipation totale du système considéré [75] est une quantité positive égale à

$$\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - \rho \dot{T}S - \rho \dot{\Psi} - \frac{1}{T} \underline{\underline{q}} \cdot \underline{\nabla}T \geq 0 \quad (5.1)$$

Étant le tenseur de déformation totale, $\underline{\underline{\sigma}}$ tenseur de contraintes réversibles, S densité massique de l'entropie, T la température et $\underline{\underline{q}}$ le vecteur flux de chaleur. La dissipation thermique est une quantité positive qui vérifie

$$-\frac{1}{T} \underline{\underline{q}} \cdot \underline{\nabla}T \geq 0 \quad (5.2)$$

2.1.2. Equations constitutives

La déformation totale macroscopique est due à la déformation locale du matériau sain $\underline{\underline{\varepsilon}}_1$ et à la déformation locale du matériau endommagé $\underline{\underline{\varepsilon}}_2$. Si on considère un modèle rhéologique en série [124], la déformation totale est égale à

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (1 - z) \underline{\underline{\varepsilon}}_1 + z \underline{\underline{\varepsilon}}_2 \quad (5.3)$$

L'indice 1 (respectivement l'indice 2) se réfère à la phase saine (respectivement à la phase endommagée). z est la proportion de la phase endommagée en chaque point matériel de la couche SEI.

On assume que la couche SEI est un matériau thermoélastique isotrope. Ceci revient à écrire

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_1 = \underline{\underline{\varepsilon}}_1^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_1^{th}, \quad \underline{\underline{\varepsilon}}_2 = \underline{\underline{\varepsilon}}_2^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_2^{th} \quad (5.4)$$

La décomposition des tenseurs de déformations élastiques en parties déviatorique et sphérique donne

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_1^e = \underline{\underline{e}} + \theta \underline{\underline{1}}, \quad \underline{\underline{\varepsilon}}_2^e = \underline{\underline{f}} + \theta \underline{\underline{1}} \quad (5.5)$$

Avec $\underline{\underline{\varepsilon}}_1$ (respectivement $\underline{\underline{\varepsilon}}_2$) la partie déviatorique de $\underline{\underline{\varepsilon}}_1^e$ (respectivement de $\underline{\underline{\varepsilon}}_2^e$) et θ le tiers de la trace de la déformation élastique totale qu'on suppose la même pour la phase saine et la phase endommagée étant donné que l'endommagement est dû principalement au cisaillement [124].

L'énergie de déformation élastique de chaque phase s'écrit

$$\rho \Psi_1 = \mu_1 \underline{\underline{\varepsilon}}_1 : \underline{\underline{\varepsilon}}_1 + \frac{1}{2} K \theta^2, \quad \rho \Psi_2 = \mu_2 \underline{\underline{\varepsilon}}_2 : \underline{\underline{\varepsilon}}_2 + \frac{1}{2} K \theta^2 \quad (5.6)$$

L'énergie libre de Helmholtz est la somme de l'énergie mécanique stockée au sein du matériau et à l'énergie thermique. Pour simplifier le problème, on suppose que l'endommagement n'affecte pas les propriétés thermiques du matériau c.à.d.

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho, C_{p,1} = C_{p,2} = C_p, S_{0,1} = S_{0,2} = S_0, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha \quad (5.7)$$

ρ est la masse volumique de la couche, C_p est sa capacité calorifique, S_0 sa densité massique initiale d'entropie et α son coefficient de dilatation thermique. Les indices 1 et 2 se réfèrent respectivement à la phase saine et la phase endommagée de la SEI.

L'énergie libre correspond alors à

$$\begin{cases} \Psi = \Psi^e + \Psi^{Th} \\ \Psi^e = (1-z)\Psi_1 + z\Psi_2 \\ \Psi^{Th} = C_p(T - T_0) - C_p T \log\left(\frac{T}{T_0}\right) - S_0 T \end{cases} \quad (5.8)$$

La dilatation thermique due à la variation de la température s'exprime par

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_1^{th} = \underline{\underline{\varepsilon}}_2^{th} = \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} = \alpha(T - T_0) \underline{\underline{1}} \quad (5.9)$$

La décomposition de la déformation macroscopique s'écrit alors

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (1-z)\left(\underline{\underline{\varepsilon}}_1^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_1^{th}\right) + z\left(\underline{\underline{\varepsilon}}_2^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_2^{th}\right) \quad (5.10)$$

Ceci revient à écrire

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (1-z)\underline{\underline{\varepsilon}}_1 + z\underline{\underline{\varepsilon}}_2 + \theta \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} - \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (5.11)$$

La partie déviatorique du tenseur de déformation totale s'écrit

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^d = \underline{\underline{\varepsilon}} - \frac{tr(\underline{\underline{\varepsilon}})}{3} \underline{\underline{1}} = \underline{\underline{\varepsilon}} - (\theta + \alpha(T - T_0)) \underline{\underline{1}} \quad (5.12)$$

Injectons Eq.5.12 dans Eq.5.11, on obtient

$$(1-z)\underline{\underline{\varepsilon}}_1 + z\underline{\underline{\varepsilon}}_2 - \underline{\underline{\varepsilon}}^d = 0 \quad (5.13)$$

Cette équation décrit les liaisons entre les variables d'état au sein du matériau. L'énergie associée à cette liaison s'écrit :

$$\rho \Psi_l = -\underline{\underline{p}} \cdot ((1-z)\underline{\underline{\varepsilon}}_1 + z\underline{\underline{\varepsilon}}_2 - \underline{\underline{\varepsilon}}^d) \quad (5.14)$$

Où $\underline{\underline{p}}$ représente la matrice des multiplicateurs de Lagrange.

Le Lagrangien est égale à la somme de l'énergie libre et de l'énergie due à la liaison

entre les variables d'état (Annexe thermo), et s'écrit comme suit

$$\mathcal{L} = \Psi + \Psi_l \quad (5.15)$$

$$\mathcal{L} = \bar{\mathcal{L}} \left(\underline{\underline{e}}, \underline{\underline{f}}, \underline{\underline{\varepsilon}}^d, \theta, T, z, \underline{\underline{p}} \right) \quad (5.16)$$

L'équation Eq.5.1 décrivant le potentiel de dissipation se réécrit comme suit

$$\begin{aligned} \left(\underline{\underline{\sigma}}^d - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}^d} \right) : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d + \left(\frac{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})}{3} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{e}}} : \dot{\underline{\underline{e}}} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{f}}} : \dot{\underline{\underline{f}}} \\ - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} \dot{z} - \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} + \rho S \right) \dot{T} + \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{p}}} \right) \dot{\underline{\underline{p}}} - \frac{1}{T} \underline{\underline{q}} \cdot \nabla T \\ \geq 0 \end{aligned} \quad (5.17)$$

Notons \mathcal{A}_z la force thermodynamique associée à z définie par

$$\mathcal{A}_z = - \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} \right) \quad (5.18)$$

L'équation Eq.5.17 de la dissipation totale du système est valable pour tout $(\underline{\underline{e}}, \underline{\underline{f}}, \underline{\underline{\varepsilon}}^d, \theta, T, \dot{\underline{\underline{e}}}, \dot{\underline{\underline{f}}}, \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}^d}, \dot{\theta}, \dot{T})$ et par conséquent pour tout $\underline{\underline{\varepsilon}}$. On en déduit les équations d'état:

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}^d} = \underline{\underline{\sigma}}^d \Rightarrow \underline{\underline{p}} = \underline{\underline{\sigma}}^d \quad (5.19)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} = \frac{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})}{3} \Rightarrow \frac{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})}{3} = K\theta \quad (5.20)$$

$$- \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} \right) = \mathcal{A} \Rightarrow \mathcal{A}_z = \mu_1 \underline{\underline{e}} : \dot{\underline{\underline{e}}} - \mu_2 \underline{\underline{f}} : \dot{\underline{\underline{f}}} + \underline{\underline{p}} \left(\dot{\underline{\underline{f}}} - \dot{\underline{\underline{e}}} \right) \quad (5.21)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} = -\rho S \Rightarrow \rho S = \rho C_p T \log \left(\frac{T}{T_0} \right) + \rho S_0 \quad (5.22)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{p}}} = 0 \Rightarrow (1-z) \underline{\underline{e}} + z \underline{\underline{f}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^d = 0 \quad (5.23)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{e}}} = 0 \Rightarrow (1-z) \left(2\mu_1 \underline{\underline{e}} - \underline{\underline{p}} \right) = 0 \quad (5.24)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{f}}} = 0 \Rightarrow z \left(2\mu_2 \underline{\underline{f}} - \underline{\underline{p}} \right) = 0 \quad (5.25)$$

2.1.3. Loi d'évolution

Nous supposons que le taux de l'endommagement \dot{z} est donné par une équation constitutive $\dot{z} = \hat{z}(z, \mathcal{A}_z) \geq 0$ telle que

$$\mathcal{A}_z \dot{z} \geq 0, \dot{z} > 0 \quad (5.26)$$

\dot{z} est définie comme suit (voir Annexe B)

$$\begin{cases}
 \text{si } |\varepsilon^d| < E(z) \text{ alors } \dot{z} = 0 \\
 \text{sinon} \\
 \text{si } \dot{\varepsilon}^d : \varepsilon^d < 0 \text{ alors } \dot{z} = 0 \\
 \text{Sinon } \dot{z} = \frac{\varepsilon^d : \varepsilon^d ((1-z) + \eta z)}{\varepsilon^d : \varepsilon^d (\eta - 1)}
 \end{cases} \quad (5.27)$$

Avec

$$|\varepsilon^d| = \sqrt{\varepsilon^d : \varepsilon^d}, \quad \eta = \frac{\mu_1}{\mu_2}, \quad E(z) = \sqrt{\frac{\mathcal{K}((1-z) + \eta z)^2}{\mu_1(\eta - 1)}} \quad (5.28)$$

μ_1 est le module de cisaillement du matériau sain de la couche SEI et μ_2 est le module de cisaillement du matériau totalement endommagé. η étant le rapport entre les deux modules de cisaillement. On postule que la densité d'énergie dissipée par unité de masse suite à l'endommagement local est égale à \mathcal{K} , constante positive caractéristique du matériau. Une méthode de déterminer \mathcal{K} est de définir $E(0)$, la déformation caractéristique du matériau à partir de laquelle le matériau commence à s'endommager

$$E(0) = \sqrt{\frac{\mathcal{K}}{\mu_1(\eta - 1)}} \quad (5.29)$$

2.2. Implémentation

2.2.1. Géométrie

Afin d'optimiser le temps de calcul, on utilise une structure axisymétrique. La particule est ainsi représentée par un demi-disque entouré par une couche uniforme de SEI (l'utilisation d'un quart de disque et de la symétrie est également possible). Les variables sont exprimées en coordonnées cylindriques afin de tenir compte de la révolution autour de l'axe (O, \vec{z}) (figure 5.1). On pourrait adopter des structures unidimensionnelles dans le cas des conditions aux limites homogènes. Cependant, l'utilisation de la structure axisymétrique permet d'avoir un modèle générique pour tous les cas d'étude.

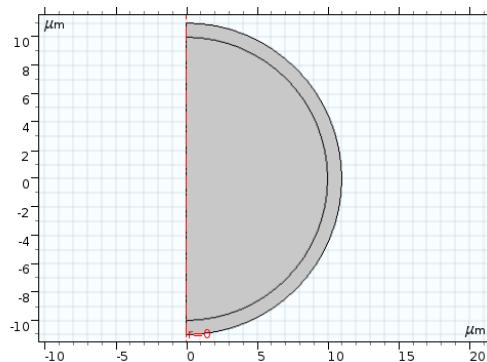


Figure 5.1: Structure axisymétrique d'une particule en graphite entourée par une couche SEI (section 2D et révolution)

Au cours du cyclage, la particule subit des variations de volume répétées sous l'effet de l'intercalation et de la déintercalation du lithium dans la particule. Le modèle de la

réponse chimique mécanique et thermique d'une particule pendant une décharge a été développé dans le chapitre 3. Le même modèle est intégré dans le modèle de particule en cyclage afin de d'étudier l'effet du gonflement cyclique de la particule sur la tenue mécanique de la couche SEI.

Cependant, les équations du modèle de la particule développées dans le chapitre précédent sont exprimées en coordonnées cartésiennes et/ou sphériques. L'utilisation des mêmes équations (en particulier les équations de conservation) en coordonnées cylindriques axisymétriques requiert de légers changements dans leurs écritures. Par exemple, la concentration de lithium dans le matériau actif est donnée par l'équation de conservation de la masse (Eq.2.45) où $\text{div}(N)$ est la divergence de vecteur flux de l'espèce chimique. Elle est égale à $N_{x,x} + N_{y,y} + N_{z,z}$ pour des structures en 3D et $N_{r,r} + N_{z,z} + \frac{N_r}{r}$ pour des structures 2D axisymétriques. Pour cela, l'équation de conservation se réécrit pour une structure 2D axisymétrique en ajoutant un terme source [123]

$$\dot{c} + N_{r,r} + N_{z,z} = -\frac{N_r}{r} \quad (5.30)$$

2.2.2. Paramètres matériaux

La mesure directe des propriétés mécaniques de la couche SEI n'est pas accessible. Shin [119] a donné la rigidité des constituants dominants dans SEI dans l'ordre de $\text{LiF} > \text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{EDC} > \text{LiMC} > \text{PEO}$. La rigidité diminue sensiblement des composants inorganiques aux parties organiques puis polymères [119]. Cependant, afin de simplifier l'étude on suppose que la couche SEI est homogène et a des propriétés effectives. On se fonde sur les travaux figurant dans [36] pour les propriétés mécaniques de la couche SEI saine (tableau 5.1).

Tableau 5.1: Propriétés mécanique de la couche SEI saine et de la particule en graphite

Paramètre	Valeur	Ref.
$E_{\text{graphite}}[\text{GPa}]$	100	[36]
$v_{\text{graphite}}[]$	0.3	[36]
$E_{\text{sei}}[\text{GPa}]$	25	[36]
$v_{\text{sei}}[]$	0.3	[36]

Le contact entre la particule et la couche SEI est supposé parfait vu que le composant principal de la SEI (Li_2CO_3) adhère sur le graphite nu et lithié [120]. Etant donné que les deux structures sont toujours en contact, on considère que la particule entourée de la couche SEI représente un seul objet constitué de deux domaines (domaine particule et domaine couche SEI) dont les nœuds coïncident au niveau de la frontière commune. Si on avait considéré que la particule et la couche SEI sont deux objets différents, le recours à l'assemblage et à la définition du contact entre les deux objets serait nécessaire.

On a vu dans le chapitre 2 que le courant d'échange particule-électrolyte varie légèrement au niveau de l'électrode et presque constant au niveau de la particule pour un courant de décharge 1C. Par conséquent, on suppose que le courant local d'intercalation est homogène sur toute la particule et égale au courant d'interface moyen sur toute l'électrode.

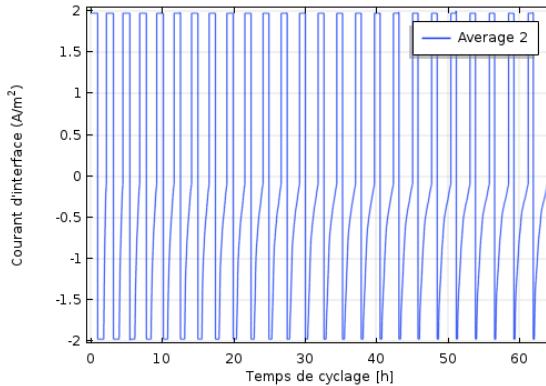
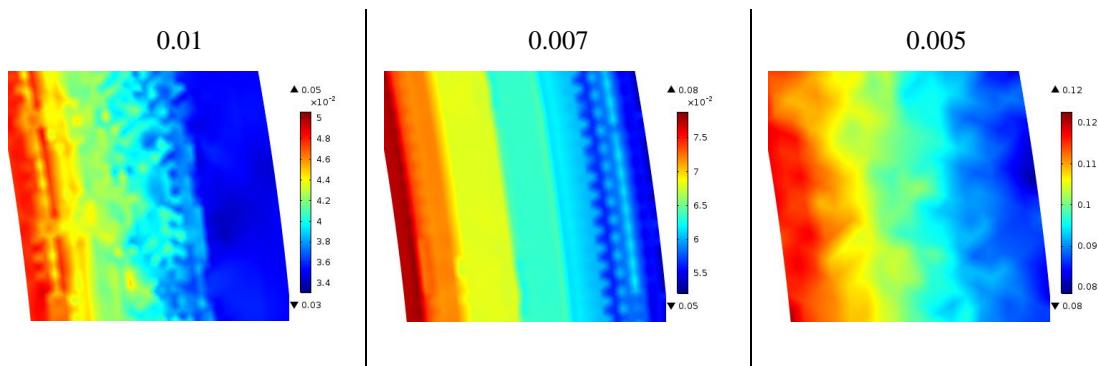


Figure 5.2: Profils du courant d'interface permettant le cyclage de la particule issu du modèle électrochimique

2.3. Résultats et discussion

L'objectif de cette étude est de recenser l'influence de certains paramètres sur l'endommagement de la couche SEI au cours du cyclage. Une étude paramétrique est menée pour caractériser l'effet de chaque paramètre sur le comportement mécanique de la couche SEI.

Le paramètre $E(0)$ décrit par Eq.5.29 permet d'estimer l'énergie minimale nécessaire pour provoquer l'endommagement d'un matériau totalement sain. Etant donné qu'il est difficile de quantifier cette énergie, une étude de sensibilité de $E(0)$ est illustrée dans la figure 5.3. Cette figure montre que pour une épaisseur constante de la couche SEI égale à $1\mu\text{m}$ et un rapport de coefficient de cisaillement égale à 100, plus la norme de la déformation $E(0)$ du matériau sain est faible, plus l'endommagement est important. En effet, pour un chargement mécanique égal, le matériau ayant l'énergie nécessaire à l'apparition de l'endommagement la plus faible est le matériau qui s'endommage le plus.



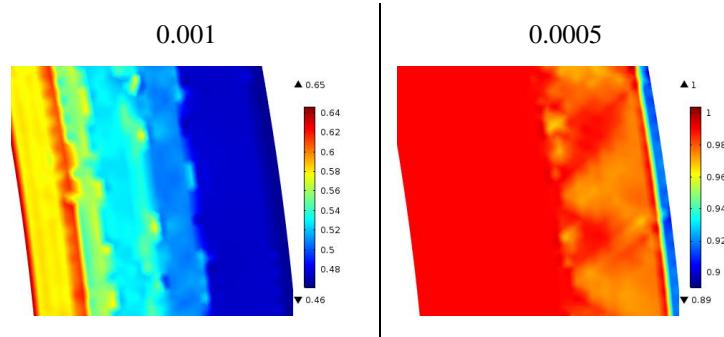


Figure 5.3: Effet du paramètre $E(0)$ sur la distribution de l'endommagement sur la couche SEI ($e_{sei}=1000\text{nm}$ et $\eta=100$)

D'autre part, l'effet du coefficient de cisaillement sur la distribution de l'endommagement dans la couche SEI est figuré dans la figure 5.4. η permet de définir le coefficient de cisaillement du matériau totalement endommagé tout en connaissant celui du matériau totalement sain. Les valeurs élevées de η correspondent à une déformation plus importante du matériau totalement endommagé. Ainsi, pour une même limite d'endommagement, la couche ayant le rapport de cisaillement le plus faible induit plus de zones endommagées.

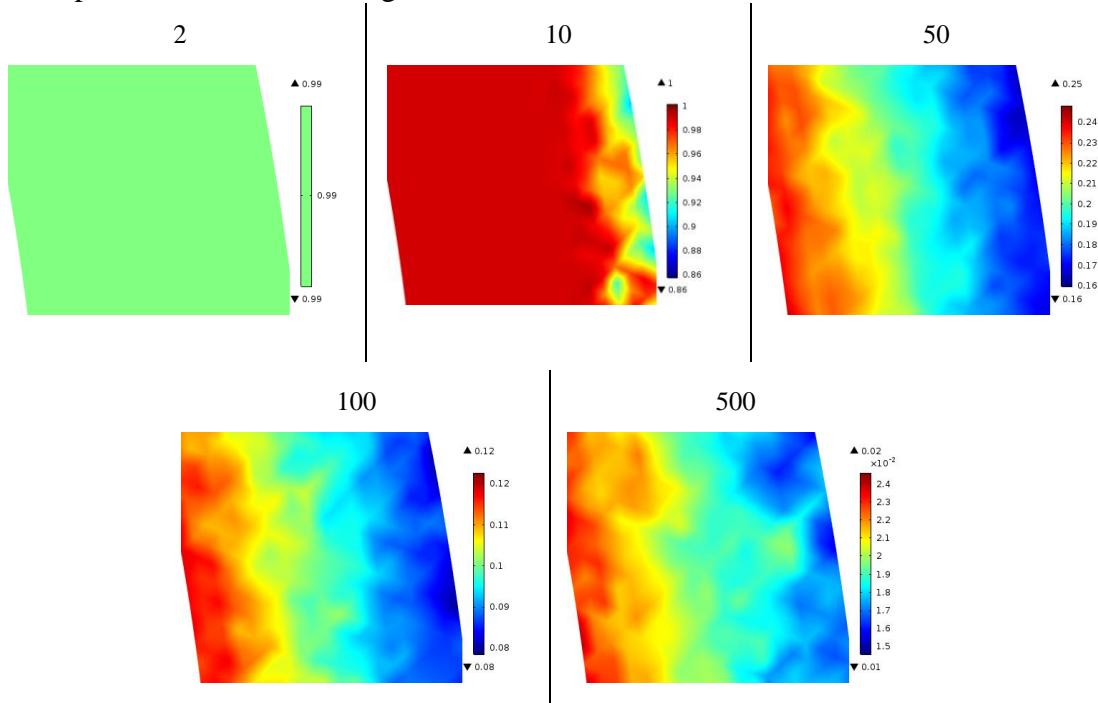


Figure 5.4: Effet du paramètre η sur la distribution de l'endommagement sur la couche SEI ($E(0)=0.005$ et $e_{sei}=1000\text{nm}$)

La couche initialement formée sur les particules croît en fonction de cyclage. Dans cette section, on ne maîtrise pas encore les évolutions qui s'accompagnent avec la croissance de la couche SEI. On s'intéresse à l'effet de l'épaisseur initiale sur la distribution des zones endommagées dans la couche SEI. Dans la littérature, la couche initialement formée est de l'ordre de 1nm. Le modèle électrochimique développé dans le chapitre précédent montre que l'épaisseur finale de la couche SEI est de l'ordre de 400nm. Pour des raisons numériques et étant donné le rapport entre l'épaisseur initiale

réelle (1nm) et le rayon de la particule (10000 fois), on préfère travailler sur des épaisseurs initiales plus élevées. L'étude paramétrique sur différentes épaisseurs initiales valide ce choix. En effet, la figure 5.5 représente la distribution de l'endommagement dans une section de la couche SEI pour des épaisseurs égales à 10, 50, 100 et 1000nm. La réponse est isotrope et pour $E(0)=0.005$ et $\eta =100$, l'endommagement maximale est atteint dans les zones en contact avec la particule. Dans ces zones, l'endommagement est égal à 0.11-0.12 pour toutes les épaisseurs choisies. Cependant, plus la couche est épaisse plus le minimum de l'endommagement localisé au niveau de l'interface SEI-électrolyte diminue. De plus, la valeur moyenne de l'endommagement est minimale pour les couches SEI épaisses qui tiennent mieux (au sens de l'endommagement) aux variations cycliques du volume de la particule.

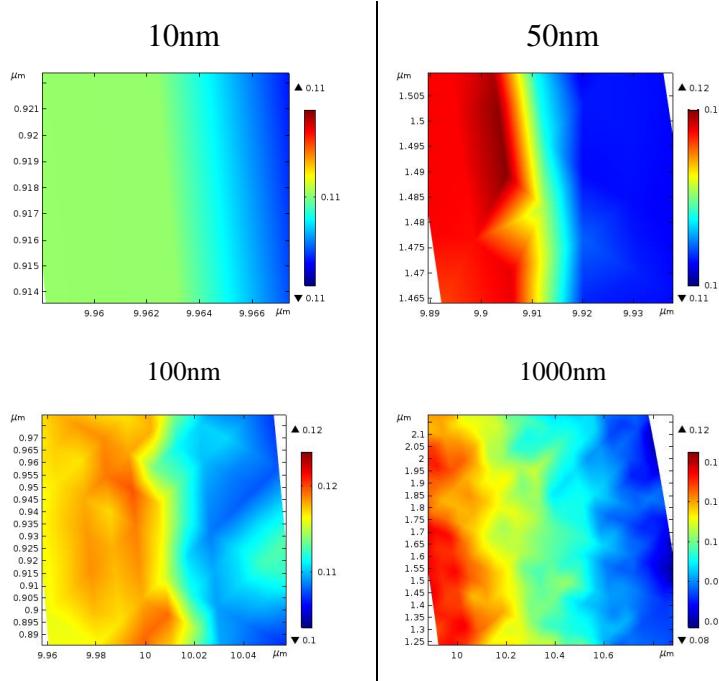


Figure 5.5: Effet du DE L'épaisseur de la couche SEI (e_{SEI}) sur la distribution de l'endommagement sur la couche SEI ($E(0)=0.005$ et $\eta =100$)

La figure 5.6 montre l'évolution de l'endommagement et des contraintes tangentielles dans la couche SEI en fonction du temps du cyclage. L'endommagement atteint sa valeur maximale en début de cyclage. En effet, la concentration du lithium disponible dans la particule diminue en fonction du nombre de cycle. Par conséquent, la déformation due à la dé/intercalation du lithium dans la particule décroît tout au long du cyclage. La déformation maximale correspond aux premiers cycles où la perte de lithium est minimale. L'augmentation de l'endommagement s'accompagne par un adoucissement de la couche SEI et une diminution rapide des contraintes tangentielles. Les contraintes tangentielles sont de traction sont de l'ordre de 0.8 GPa en début de cyclage et 0.1 GPa en fin de cyclage. Le maximum des contraintes correspond à la fin de la charge et le minimum de contraintes à la fin de la décharge. Les contraintes tangentielles à l'interface particule-SEI sont deux fois inférieures aux contraintes enregistrées à l'interface SEI-électrolyte. Ceci s'explique du fait que les zones en contact avec la particule s'endommagent plus que les zones extérieures de la couche SEI.

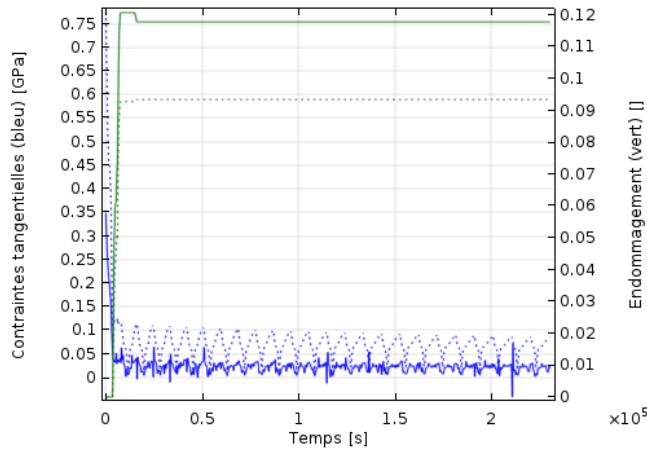


Figure 5.6: Variation des contraintes tangentielles et de l'endommagement à l'interface particule-SEI (trait continu) et à l'interface SEI-électrolyte (trait discontinu) ($e_{sei} = 1000\text{nm}$, $E(0) = 0.005$ et $\eta = 100$)

2.4. Conclusion

On a montré dans cette section que le gonflement de la particule induit une augmentation des zones endommagées. L'apparition de l'endommagement s'effectue principalement pendant les premières charges étant donné que le gonflement est maximal au début de cyclage. En effet, une quantité du lithium qui était utilisée dans le processus de l'intercalation de la particule est perdue au profit de la couche SEI.

L'étude était uniquement consacrée à des épaisseurs fixes de la couche SEI. En réalité, l'endommagement correspond à l'apparition des fissures dans le matériau. Ceci accentue les réactions parasites et par conséquent la croissance de la couche et la dégradation des performances de la couche. L'augmentation de l'épaisseur de la couche SEI n'est pas considérée dans cette section et sera abordée dans la section suivante de ce chapitre.

3. Modèle de croissance de la couche SEI

Dans la section précédente, nous avons formulé une théorie de l'endommagement d'une couche SEI d'épaisseur fixe formée sur une particule de l'électrode négative. Cependant, l'épaisseur de cette couche croît en fonction du nombre de cycle. Dans l'article [36], les auteurs ont mis en place un modèle fondé sur la mécanique des grandes déformations pour l'évolution de la couche SEI. Ils ont également simulé la formation et la croissance d'une couche SEI sur une particule d'anode et ont prédit numériquement l'évolution des contraintes de croissance.

Le processus de formation et de croissance de la couche SEI se fait en deux étapes : (a) le dépôt, qui correspond à une augmentation de la surface sans génération de contraintes, et (b) l'expansion surfacique du produit déposé et l'augmentation des contraintes mécaniques à cause du contact avec la surface de la particule. Dans cette section, nous nous inspirons de ces travaux [36] et nous détaillons notre théorie constitutive pour la modélisation en petites déformations de la formation et de l'expansion de la couche SEI.

3.1. Modélisation du dépôt et de la croissance de la couche SEI

Le modèle électrochimique de la durée de vie développé dans le chapitre 4 permet d'établir une expression de la variation de l'épaisseur de la couche SEI qui se forme sur la surface de la matière active, exprimée par l'équation Eq.4.24.

Si on admet que la variation de l'épaisseur de cette couche est négligeable par rapport au rayon des particules dans l'électrode, on pourrait confondre l'épaisseur de la couche SEI qui se forme sur l'électrode avec l'épaisseur de la couche SEI qui se forme sur les particules. En réalité, la couche SEI de l'électrode se forme sur la surface d'échange qui correspond à l'interface entre les particules et l'électrolyte. En supposant que toutes les particules sont sphériques de rayon R , l'aire de la surface d'échange pour NP particules avant la formation de la couche SEI est égale à

$$A_{active,0} = 4\pi R^2 NP \quad (5.31)$$

Si on suppose qu'une couche d'épaisseur δ est formée sur les particules, l'aire de la surface d'échange devient

$$A_{active} = 4\pi(R + \delta)^2 NP \underset{\delta \ll R}{=} 4\pi R^2 NP = A_{active,0} \quad (5.32)$$

On suppose que la variation de l'épaisseur de la couche SEI est homogène et correspond à celle calculée par le modèle électrochimique de cyclage développé dans le chapitre 4.

Notons que le modèle de la durée de vie de la batterie développé dans le chapitre 4 permet de calculer la concentration du produit formé dans la couche SEI en chaque point du modèle unidimensionnelle de l'électrode poreuse. Comme dans le cas de l'intercalation du lithium dans la particule où on a pu définir des concentrations surfacique, moyenne et centrale de lithium dans la particule en chaque position de l'électrode poreuse, la concentration c_{sei} réfère à une concentration effective de la couche SEI qui se forme sur la particule à chaque position de l'électrode poreuse.

3.2. Modélisation de l'expansion plane de la couche SEI

3.2.1. Déformation due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche SEI

Dans cette section, nous détaillons la théorie de la modélisation de l'étalement de la couche SEI une fois celle-ci déposée sur la surface d'une anode. Le gradient de transformation associé à cette déformation s'écrit [36]

$$\underline{F}^g = \begin{pmatrix} \lambda_{\perp}^g & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{\perp}^g & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{(\underline{V}_1, \underline{V}_2, \underline{V}_{\perp})} \quad (5.33)$$

\underline{V}_{\perp} étant le vecteur normal à la surface au point du domaine Ω , et $\underline{V}_1, \underline{V}_2$ des vecteurs du plan de normal V_{\perp} tel que $B' \equiv (\underline{V}_1, \underline{V}_2, \underline{V}_{\perp})$ soit une base orthonormée directe. \underline{F}_B^g désigne le tenseur gradient de transformation associé à la croissance de la couche SEI et exprimé dans la base B' .

Soit λ_{\perp}^g l'étirement de la couche SEI dans le plan perpendiculaire à \underline{V}_{\perp} . Le tenseur de dilatation (tenseur de Cauchy-Green) est défini à partir du tenseur gradient de transformation par

$$\underline{\underline{C}}_{B'}^g = (\underline{\underline{F}}_{B'}^g)^T \underline{\underline{F}}_{B'}^g \begin{pmatrix} (\lambda_{\perp}^g)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (\lambda_{\perp}^g)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.34)$$

On en déduit l'expression du tenseur de déformations de Green-Lagrange

$$\underline{\underline{E}}_{B'}^g = \frac{1}{2} (\underline{\underline{C}}_{B'}^g - \underline{\underline{1}}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (\lambda_{\perp}^g)^2 - 1 & 0 & 0 \\ 0 & (\lambda_{\perp}^g)^2 - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

Il s'agit d'une déformation plane dans le plan perpendiculaire à \underline{V}_{\perp} . Le Jacobien est égal à

$$J = \det(\underline{\underline{E}}_{B'}^g) = \frac{V}{V_0} = (\lambda_{\perp}^g)^2 \quad (5.36)$$

On assume que l'augmentation de l'épaisseur de la couche SEI et son étirement sur la surface sont deux processus indépendants [36]. Par conséquent, la variation du volume au cours de l'étape de l'étirement est égale à la variation de l'aire de la surface, étant donné que l'épaisseur est constante au cours de l'étirement. Soit, θ^g le taux de la croissance de la surface. θ^g est lié au Jacobien J et à l'étirement λ_{\perp}^g par la relation suivante

$$\theta^g = J = (\lambda_{\perp}^g)^2 \quad (5.37)$$

Le tenseur de déformation dans la base B' se déduit à partir de $\underline{\underline{E}}_{B'}^g$. Sous l'hypothèse des petites transformations, son expression est donnée par

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{B'}^g = \underline{\underline{E}}_{B'}^g = ((\lambda_{\perp}^g)^2 - 1) \underline{\underline{S}}_{B'}^g, \text{ avec } \underline{\underline{S}}_{B'}^g = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

Soit B la base globale du travail et soit $\underline{\underline{P}}$ la matrice de passage de la base B à la base B' .

On définit

$$\underline{\underline{S}}^g = \underline{\underline{S}}_B^g = \underline{\underline{P}} \cdot \underline{\underline{S}}_{B'}^g \cdot \underline{\underline{P}}^T \quad (5.39)$$

L'expression du tenseur de déformation due au dépôt de la couche SEI sur la surface de la particule dans la base globale est alors égale à

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^g = (\theta^g - 1) \underline{\underline{S}}^g \quad (5.40)$$

Remarque : Si on considère une géométrie sphérique, on peut confondre \underline{V}_{\perp} et \underline{e}_r ; c'est le cas d'une particule sphérique sur laquelle est déposée une couche SEI d'épaisseur homogène. Comme dans la section précédente, on pourrait utiliser une géométrie axisymétrique. Par conséquent, la base B' est associée à un système de coordonnées sphériques et la base B est associée à un système de coordonnées cylindriques.

3.2.2. Equilibre de l'énergie libre

A une épaisseur donnée, la couche SEI est considérée un système thermodynamique fermé auquel on associe une densité massique d'entropie S et une densité massique d'énergie libre Ψ . La dissipation totale du système est une quantité positive qui vérifie les équations Eq.5.1 et Eq.5.2.

3.2.3. Spécialisation des équations constitutives

On assume une réponse isotrope élastique de la couche SEI. L'énergie libre de Helmholtz est la somme de l'énergie de déformation élastique Ψ^e , d'une énergie d'origine thermique Ψ^{th} et d'une énergie due à l'expansion de la couche Ψ^g . Elle s'écrit comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi = \Psi^e + \Psi^g + \Psi^{th}, \text{lois d'état} \\ \rho \Psi^e = \frac{1}{2} \underline{\underline{\varepsilon}}^e : \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\varepsilon}}^e = \frac{1}{2} \left(\lambda \left(\text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}}^e \right) \right)^2 + 2\mu \text{tr} \left(\underline{\underline{\varepsilon}}^{e2} \right) \right) \\ \rho \Psi^g = H^g (1 - \theta^g) \\ \Psi^{th} = C_p (T - T_0) - C_p T \log \left(\frac{T}{T_0} \right) - S_0 T \end{array} \right. \quad (5.41)$$

$H > 0$ Représente le module chimique de l'expansion de la couche SEI [36].

Dans le cadre de HPP, on considère la décomposition de la déformation totale en (i) $\underline{\underline{\varepsilon}}^e$ déformation élastique, (ii) $\underline{\underline{\varepsilon}}^g$ déformation inélastique due à l'expansion surfacique de la couche et (iii) $\underline{\underline{\varepsilon}}^{th}$ déformation inélastique due à la variation de la température :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^e + \underline{\underline{\varepsilon}}^g + \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} \quad (5.42)$$

L'énergie associée à cette liaison s'écrit comme suit

$$\rho \Psi_l = - \underline{\underline{p}} \cdot (\underline{\underline{\varepsilon}}^e + \underline{\underline{\varepsilon}}^g + \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} - \underline{\underline{\varepsilon}}) \quad (5.43)$$

Avec $\underline{\underline{p}}$ le multiplicateur de Lagrange associé à la liaison Eq.5.42.

On assume que le coefficient d'expansion thermique est homogène dans toute la couche SEI est que la déformation thermique $\underline{\underline{\varepsilon}}^{th}$ vérifie Eq.5.9.

On désigne par le Lagrangien $\rho \bar{\mathcal{L}} \left(\underline{\underline{\varepsilon}}^e, \theta^g, T \right)$ la somme de l'énergie libre et de l'énergie de la liaison entre les variables d'état.

$$\mathcal{L} = \Psi + \Psi_l \quad (5.44)$$

L'équation Eq.5.1 de la dissipation totale se réécrit comme suit

$$\begin{aligned} \left(\underline{\underline{\sigma}} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} \right) : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}^e} : \underline{\underline{\varepsilon}}^e - \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta^g} \right) \dot{\theta}^g - \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} + \rho S \right) \dot{T} \\ - \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{p}}} \right) \dot{\underline{\underline{p}}} - \frac{1}{T} \underline{\underline{q}} \cdot \nabla T \geq 0 \end{aligned} \quad (5.45)$$

On note \mathcal{A}_g la force thermodynamique associée à θ^g qui s'écrit comme suit

$$\mathcal{A}_g = - \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta^g} \right) \quad (5.46)$$

La positivité de la dissipation totale est valable pour tout $(\underline{\underline{\varepsilon}}, \underline{\underline{\varepsilon}}^e, T, \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}, \dot{T})$. On en déduit les équations d'état :

$$\left| \begin{array}{l} \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} = \underline{\underline{\sigma}} \Rightarrow \underline{\underline{p}} = \underline{\underline{\sigma}} \end{array} \right. \quad (5.47)$$

$$\left| \begin{array}{l} \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}^e} = 0 \Rightarrow \begin{cases} \underline{\underline{\sigma}} = \lambda \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}^e) \underline{\underline{1}} + 2\mu \text{tr} \underline{\underline{\varepsilon}}^e \\ \underline{\underline{\varepsilon}}^e = \frac{1+\nu}{E} \underline{\underline{\sigma}} - \frac{\nu}{E} \text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}) \underline{\underline{1}} \end{cases} \end{array} \right. \quad (5.48)$$

$$\left| \begin{array}{l} -\left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta^g}\right) = \mathcal{A}_g \Rightarrow \mathcal{A}_g = H^g + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{S}}^g \end{array} \right. \quad (5.49)$$

$$\left| \begin{array}{l} \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} = -\rho S \Rightarrow \rho S = \rho C_p T \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + \rho S_0 + 3K\alpha \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}^e) \end{array} \right. \quad (5.50)$$

$$\left| \begin{array}{l} \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p} = 0 \Rightarrow \underline{\underline{\varepsilon}}^e + \underline{\underline{\varepsilon}}^g + \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} - \underline{\underline{\varepsilon}} = 0 \end{array} \right. \quad (5.51)$$

3.2.4. Loi d'évolution

Nous supposons que le taux de croissance surfacique $\dot{\theta}^g$ est donné par une équation constitutive $\dot{\theta}^g = \widehat{\theta}^g(\theta^g, \mathcal{A}_g) \geq 0$ tel que

$$\mathcal{A}_g \dot{\theta}^g \geq 0, \quad \dot{\theta}^g \geq 0 \quad (5.52)$$

En se fondant sur la théorie d'évolution des systèmes vivants, E. Rejovitzky [36] définit le taux de l'expansion surfacique due au dépôt de la couche SEI comme suit

$$\dot{\theta}^g = \begin{cases} \hbar \left(1 - \frac{\theta^g}{\theta_{max}^g}\right) \mathcal{A}_g, & \text{si } \mathcal{A}_g > 0 \\ 0, & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.53)$$

Avec

$$\mathcal{A}_g = H^g + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{S}}^g \quad (5.54)$$

$\hbar \left[\frac{\text{m}^3}{\text{J sec}} \right]$ est un paramètre positif et θ_{max}^g est la valeur maximale de θ^g .

E. Rejovitzky [36] suppose que $H \gg \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{S}}^g$. H^g étant positive, la condition d'évolution est alors toujours vérifiée.

$$\dot{\theta}^g = \hbar H^g \left(1 - \frac{\theta^g}{\theta_{max}^g}\right) \quad (5.55)$$

La vitesse avec laquelle l'évolution de l'expansion de surface se produit au sein de la couche SEI est contrôlée par $1/\hbar H^g$ qui représente le temps caractéristique de l'évolution de θ^g . L'équation Eq.5.55 se réécrit comme suit

$$\dot{\theta}^g = -\frac{\hbar H^g}{\theta_{max}^g} \theta^g + \hbar H^g \quad (5.56)$$

Cette équation différentielle de premier ordre admet une solution de la forme

$$\theta^g = \theta_{part}^g + Cte \exp\left(-\frac{\hbar H^g}{\theta_{max}^g} t\right) \quad (5.57)$$

Avec θ_{part}^g solution particulière et Cte une constante à déterminer à partir des conditions initiales. θ_{max}^g est la solution de Eq.5.57 et on suppose que l'expansion de surface est nulle initialement étant donné que l'épaisseur de la couche SEI n'a pas augmenté après le cycle de formation

$$\theta^g(t = 0) = 1, \quad \theta_{part}^g = \theta_{max}^g \quad (5.58)$$

Finalement, Eq.5.57 s'écrit

$$\theta^g = \theta_{max}^g + (1 - \theta_{max}^g) \exp\left(-\frac{\kappa H^g}{\theta_{max}^g} t\right) \quad (5.59)$$

3.3. Implémentation et paramètres

Le but de cette partie est de comprendre l'effet des contraintes d'expansion générées suite à la croissance de la couche SEI. Nous avons réalisé deux types de simulation, à savoir :

- un essai de cyclage avec une variation de l'épaisseur mais sans inclure les contraintes dues à l'expansion ;
- un essai de cyclage avec variation de l'épaisseur en tenant compte des contraintes dues à l'expansion de la SEI lors de sa croissance.

Soit une particule sphérique de graphite sur laquelle est formée initialement une couche de SEI. Nous supposons que la particule ainsi que la couche SEI sont constituées de matériaux élastiques non endommageables. Pour cela, le module de Young et le coefficient de Poisson associé au matériau de la couche SEI correspondent aux paramètres d'une couche totalement saine durant tout le cyclage. Les paramètres élastiques des matériaux de la particule ainsi que ceux de la couche SEI sont détaillés dans le tableau 5.1 et les paramètres du modèle de la croissance de la couche SEI sont détaillés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2: Paramètres du modèle de l'expansion de la couche SEI

Paramètre	Valeur	Référence
θ_{max}^g []	1.088	[36]
κ []	10e-7	[36]
H^g []	8e6	[36]
$e_{sei,0}$ [nm]	100	

On utilise comme dans la section précédente une géométrie axisymétrique. En plus, la variation d'épaisseur de la couche SEI est considérée grâce à l'outil «géométrie déformée» disponible sous COMSOL permettant de traiter des géométries qui varient pendant le calcul. Cet outil permet d'avoir une couche SEI qui change d'épaisseur tout en restant en contact avec la particule.

3.4. Résultats et discussion

La figure 5.7 montre le déplacement au niveau de l'interface particule-SEI et de l'interface SEI-électrolyte. La variation du volume de la particule représentée par le déplacement de l'interface SEI-électrolyte diminue en fonction du temps du cyclage. En effet, une partie du lithium qui était utilisée dans le processus de l'intercalation est perdue due à la formation de la SEI. En outre, l'extrémité de la SEI en contact avec

l'électrolyte subit deux types de déplacement : un déplacement cyclique dû à la variation du volume de la particule et un déplacement permanent dû au dépôt du lithium sur la couche SEI. Le déplacement maximal en fin de charge du cycle 1200 est égal à 0.6 μm environ contre 0.45 μm environ en fin de la décharge.

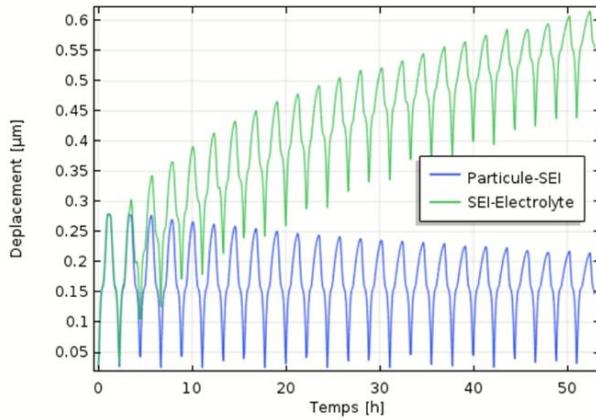


Figure 5.7: Déplacement des interfaces électrode-SEI et SEI-électrolyte au cours du cyclage.

L'évolution du déplacement au niveau de la couche SEI entraîne une variation des contraintes internes. A. Mukhopadhyay [45] a présenté des mesures expérimentales des contraintes réversibles et irréversibles lors de la formation de la couche SEI dans l'électrode négative. Au cours de 20 cycles de charge/décharge, la contrainte nominale de traction diminue d'un facteur de deux et atteint 0,4 GPa due à la croissance du SEI et à la génération des contraintes de compression dans cette couche. E. Rejovitzky [36] constate que la contrainte de compression résiduelle associée à la formation de la couche SEI varie entre -0.5 GPA et -1 GPA, et est presque égale à quatre fois la contrainte induite par la diffusion (environ -0.25 GPA). La figure 5.3 met en évidence les contraintes tangentielles réversibles et irréversibles dans la couche SEI. Lors de la formation de la couche SEI, des contraintes de compression de l'ordre de -0.6GPa apparaissent au niveau de l'interface particule-SEI dû à l'étalement des produits de la couche SEI sur la surface de la particule. Les contraintes tangentielles à la fin de la charge se stabilisent à -0.3GPa sur l'interface particule-SEI. À la fin de la décharge, elles sont égales à -0.7GPa en début de cyclage contre -0.6GPa pendant le cycle 1200.

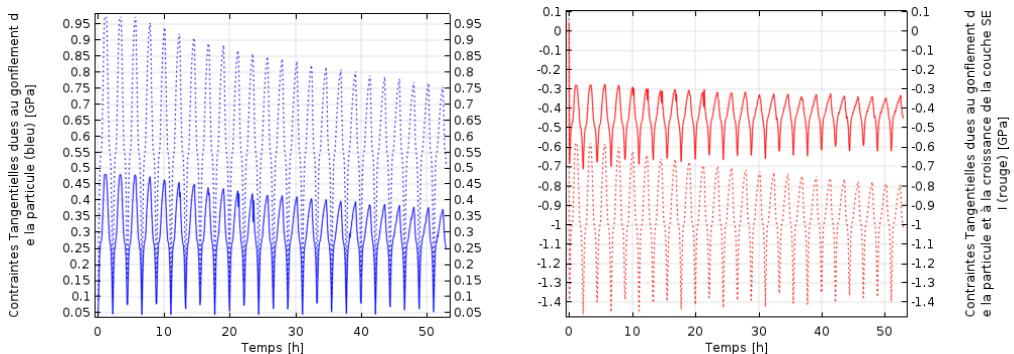


Figure 5.8: Contraintes tangentielles dues uniquement à la variation de volume de la particule (bleu) et à la variation de volume de la particule et à la croissance de la couche SEI (rouge) à l'interface particule-SEI (trait continu) et à l'interface SEI-électrolyte (trait en pointillés).

3.5. Conclusion

Dans cette section, on a montré qu'en plus des contraintes qui proviennent de la déformation cyclique de la particule, la couche SEI subit d'autres contraintes internes dues à l'augmentation de son épaisseur. Dans la section suivante, les deux théories seront combinées afin d'analyser la réponse totale de la couche SEI au cours du cyclage.

4. Analyse de la réponse globale de la SEI en cyclage

Une théorie qui combine l'endommagement et la croissance de la couche SEI est développée dans cette section. L'objectif est d'étudier numériquement le comportement mécanique complet de la couche SEI pendant le cyclage, à savoir :

- la déformation cyclique de la particule suite à l'intercalation et la dé-intercalation du lithium ;
- l'augmentation de l'épaisseur de la couche SEI suite aux nouvelles réactions de réductions de l'électrolyte ;
- l'expansion surfacique de la couche SEI due au dépôt de nouveaux produits des réactions parasites ;
- l'endommagement de la couche SEI et l'apparition des fissures et des macrospores.

4.1. Mise en équation du problème

Soit une couche SEI qui adhère à une particule composée de graphite. On s'intéresse à caractériser le comportement de la couche lorsque la particule se déforme pendant chaque cycle et quand l'épaisseur de cette couche augmente. On suppose alors que la couche SEI est un système thermodynamique dont le potentiel de dissipation est défini par l'équation Eq.5.1.

On suppose que la croissance de la couche est homogène sur la particule.

La réponse mécanique de la couche SEI sous l'effet des actions mécaniques extérieures est définie par le tenseur de déformation élastique. Sous l'effet de l'endommagement, les parties saines et les parties endommagées du matériau se comportent différemment. La décomposition des tenseurs de déformations élastiques des zones saines et endommagées en parties déviatorique et sphérique est décrite par l'équation Eq.5.5. L'énergie de déformation de chaque phase est décrite par Eq.5.6. Pour simplifier le problème, on suppose que l'endommagement n'affecte pas les propriétés thermiques du matériau (Eq.5.7). L'énergie libre de Helmholtz s'écrit alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi = \Psi^e + \Psi^{chem} + \Psi^{Th} \\ \Psi^e = (1 - z)\Psi_1 + z\Psi_2 \\ \rho\Psi^{chem} = H^g(1 - \theta^g) \\ \Psi^{Th} = C_p(T - T_0) - C_p T \log\left(\frac{T}{T_0}\right) - S_0 T \end{array} \right. \quad (5.60)$$

Dans le cadre des petites perturbations, on considère la décomposition de la déformation locale

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_1 = \underline{\underline{\varepsilon}}_1^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_1^g + \underline{\underline{\varepsilon}}_1^{th}, \quad \underline{\underline{\varepsilon}}_2 = \underline{\underline{\varepsilon}}_2^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_2^g + \underline{\underline{\varepsilon}}_2^{th} \quad (5.61)$$

$\underline{\underline{\varepsilon}}^{th}$ est le tenseur de déformation thermique isotrope défini par Eq.5.9 et $\underline{\underline{\varepsilon}}^g$ le tenseur déformation dû à la croissance de la couche SEI défini par Eq.5.40.

On considère le modèle rhéologique d'endommagement en série [124]

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (1 - z) \left(\underline{\underline{\varepsilon}}_1 \right) + z \left(\underline{\underline{\varepsilon}}_2 \right) \quad (5.62)$$

Remplaçons la déformation totale de chaque phase par son expression, on obtient

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (1 - z) \left(\underline{\underline{\varepsilon}}_1^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_1^g + \underline{\underline{\varepsilon}}_1^{th} \right) + z \left(\underline{\underline{\varepsilon}}_2^e + \underline{\underline{\varepsilon}}_2^g + \underline{\underline{\varepsilon}}_2^{th} \right) \quad (5.63)$$

Ceci revient à écrire

$$(1 - z) \underline{\underline{e}} + z \underline{\underline{f}} + \theta \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\varepsilon}}^g + \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} - \underline{\underline{\varepsilon}} = 0 \quad (5.64)$$

Décomposons le tenseur de déformation totale en partie sphérique et déviatorique

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^d = \underline{\underline{\varepsilon}} - \theta_{tot} \underline{\underline{1}} \quad (5.65)$$

Où la partie sphérique θ_{tot} est exprimée par

$$\theta_{tot} = \frac{tr(\underline{\underline{\varepsilon}})}{3} = \theta + \alpha(T - T_0) + \frac{(\theta^g - 1)}{3} \quad (5.66)$$

Portons les équations Eq.5.65 et Eq.5.66 dans Eq.5.64, on obtient

$$(1 - z) \underline{\underline{e}} + z \underline{\underline{f}} + (\theta^g - 1) \left(\underline{\underline{S}}^g - \frac{1}{3} \underline{\underline{1}} \right) - \underline{\underline{\varepsilon}}^d = 0 \quad (5.67)$$

L'énergie associée à cette liaison entre les variables d'état s'écrit :

$$\rho \Psi_l = -\underline{\underline{p}} \cdot ((1 - z) \underline{\underline{e}} + z \underline{\underline{f}} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} + \underline{\underline{\varepsilon}}^g - \underline{\underline{\varepsilon}}^d) \quad (5.68)$$

Avec $\underline{\underline{p}}$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la liaison Eq.5.64. On écrit le Lagrangien

$$\mathcal{L} = \Psi + \Psi_l \quad (5.69)$$

Avec

$$\mathcal{L} = \overline{\mathcal{L}} \left(\underline{\underline{e}}, \underline{\underline{f}}, \underline{\underline{\varepsilon}}^d, \theta, T, z, \theta^g, \underline{\underline{p}} \right) \quad (5.70)$$

La dissipation s'écrit

$$\begin{aligned} & \left(\underline{\underline{\sigma}}^d - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}^d} \right) : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}^d} + \left(\frac{tr(\underline{\underline{\sigma}})}{3} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{e}}} : \underline{\underline{e}} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{f}}} : \underline{\underline{f}} \\ & - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} \dot{z} - \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta^g} \dot{\theta^g} - \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} + \rho S \right) \dot{T} + \left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{p}}} \right) \dot{\underline{\underline{p}}} \\ & - \frac{1}{T} \underline{\underline{q}} \cdot \underline{\underline{\nabla T}} \geq 0 \end{aligned} \quad (5.71)$$

On définit les forces thermodynamiques de l'endommagement \mathcal{A}_z , et de la croissance de la couche SEI \mathcal{A}_g comme suit

$$\mathcal{A}_z = -\left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z}\right), \mathcal{A}_z \dot{z} \geq 0, \mathcal{A}_g = -\left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta^g}\right), \mathcal{A}_g \dot{\theta}^g \geq 0 \quad (5.72)$$

Cette inégalité est valable pour tout $(\underline{\underline{\varepsilon}}, \underline{\underline{e}}, \underline{\underline{f}}, \underline{\underline{\varepsilon}}^d, \theta, T, \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}^d}, \dot{\underline{\underline{e}}}, \dot{\underline{\underline{f}}}, \dot{T})$. On en déduit les lois d'état :

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}^d} = \underline{\underline{\sigma}}^d \Rightarrow \underline{\underline{p}} = \underline{\underline{\sigma}}^d \quad (5.73)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} = \frac{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})}{3} \Rightarrow \frac{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})}{3} = K\theta \quad (5.74)$$

$$-\left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z}\right) = \mathcal{A}_z \Rightarrow \mathcal{A}_z = \mu_1 \underline{\underline{e}} : \underline{\underline{e}} - \mu_2 \underline{\underline{f}} : \underline{\underline{f}} + \underline{\underline{p}} \left(\underline{\underline{f}} - \underline{\underline{e}}\right) \quad (5.75)$$

$$-\left(\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta^g}\right) = \mathcal{A}_g \Rightarrow \mathcal{A}_g = H^g + \underline{\underline{\sigma}}^d : \left(\underline{\underline{S}}^g - \frac{1}{3} \underline{\underline{1}}\right) \quad (5.76)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T} = -\rho S \Rightarrow \rho S = \rho C_p T \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + \rho S_0 \quad (5.77)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{p}}} = 0 \Rightarrow (1-z) \underline{\underline{e}} + z \underline{\underline{f}} + (\theta^g - 1) \left(\underline{\underline{S}}^g - \frac{1}{3} \underline{\underline{1}}\right) - \underline{\underline{\varepsilon}}^d = 0 \quad (5.78)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{e}}} = 0 \Rightarrow (1-z) \left(2\mu_1 \underline{\underline{e}} - \underline{\underline{p}}\right) = 0 \quad (5.79)$$

$$\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{f}}} = 0 \Rightarrow z \left(2\mu_2 \underline{\underline{f}} - \underline{\underline{p}}\right) = 0 \quad (5.80)$$

Le problème est découplé entre z et θ^g . L'équation d'évolution de θ^g est développée dans Eq.5.59. Afin d'utiliser l'algorithme d'endommagement détaillé dans l'annexe B, il convient de remplacer la déformation déviatorique $\underline{\underline{\varepsilon}}^d$ par $\underline{\underline{\varepsilon}}^d - (\theta^g - 1) \left(\underline{\underline{S}}^g - \frac{1}{3} \underline{\underline{1}}\right)$.

4.2. Implémentation numérique

Dans cette section, on s'intéresse à étudier une particule sphérique en graphite qui se gonfle et se dégonfle au cours du cyclage. La couche SEI s'endommage sous l'effet de sa croissance et de la déformation cyclique de la particule. On suppose que le matériau totalement endommagé est constitué d'inhomogénéités du matériau sain et de pores remplies d'électrolyte, l'ensemble est soumis aux mêmes contraintes de cisaillement dues au gonflement de la particule. Le module de cisaillement du matériau totalement endommagé vérifie alors la borne de Voigt et est égale à

$$\mu_2 = \left(\frac{\varepsilon_{l,sei}}{\mu_l} + \frac{(1 - \varepsilon_{l,sei})}{\mu_1} \right)^{-1} \quad (5.81)$$

Avec μ_1 est le module de cisaillement du matériau totalement sain, μ_2 est le module de cisaillement du matériau totalement endommagé, et μ_l est le module de cisaillement de l'électrolyte. M. Safari [114] estime que la porosité de la couche SEI $\varepsilon_{l,sei}$ est égale à

0.05. Les paramètres utilisés dans le modèle développé sont résumés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3: Propriétés liées à l'expansion de la couche SEI

Paramètre	Valeur	Référence
E_l [MPa]	1	[77]
v_l []	0.25	[77]
$\varepsilon_{l,sei}$ []	0.05	[114]
$E(0)$ []	1.664e-4	Ajusté
η []	1202.9	Eq.5.81

4.3. Résultats et discussion

Nous nous intéressons à évaluer l'influence de l'endommagement sur la tenue mécanique de la couche SEI. La figure 5.9 montre le profil de la moyenne des contraintes radiales et tangentielles dans la couche. Les contraintes radiales et tangentielles ont la même allure d'évolution pendant la durée de cyclage : des contraintes supplémentaires de compression arrivent en début de cyclage à cause du dépôt du lithium sur la surface de la particule (comme il est expliqué dans la section précédente), puis sous l'effet de l'endommagement, la couche perd rapidement sa rigidité et les contraintes baissent. Les contraintes radiales (respectivement les contraintes tangentielles) passent de -0.5GPa (respectivement -1.4GPa) en début de cyclage à -1MPa (respectivement -3MPa) en fin de cyclage.

4.4. Conclusion

Dans cette section, une théorie de l'endommagement de la couche SEI est couplée à la théorie d'expansion de la SEI sur la surface de la particule. L'endommagement est en réalité une perte de rigidité du matériau due à l'apparition des fissures. L'augmentation du volume des pores favorise les réactions parasites et par conséquent la perte de la capacité de la cellule. Un modèle fondé sur cette théorie et qui décrit les performances électrochimiques de la cellule est développé dans la section suivante.

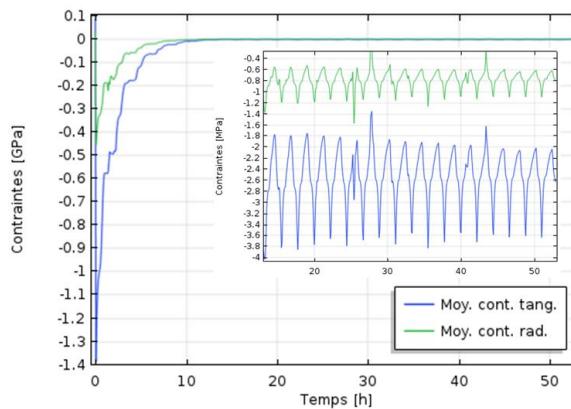


Figure 5.9: Evolutions des moyennes des contraintes radiales et tangentielles en fonction du temps du cyclage.

5. Modèle de cyclage fondé sur l'état mécanique de la couche SEI

5.1. Limites du modèle de vieillissement développé dans le chapitre 4

Le modèle de cyclage développé dans le chapitre 4 se base sur les expressions cinétiques de réactions qui se produisent dans les zones de la couche SEI ayant des macrospores et des micropores. La fraction des macrospores est décrite par une simple relation linéaire par rapport au taux de dilatation du graphite et ne tient pas compte des phénomènes mécaniques liés à la croissance de la couche et à son état mécanique qui évolue au cours du cyclage. De plus, l'expression du courant d'échange dans la couche SEI renferme des paramètres ajustables propres à la batterie étudiée, qui rendent l'utilisation du modèle pour d'autres types de batteries non évidentes.

Cependant, la dilatation/compression de la particule de graphite entraînant une déformation cyclique de la couche qui l'entoure n'est pas le seul phénomène qui fait apparaître les macrospores. En réalité, d'autres causes contribuent à la variation de la porosité de la couche SEI :

- la croissance de la couche SEI qui est généralement accompagnée par une expansion de la couche dans le plan normal à la direction de la croissance ;
- l'état mécanique de la couche qui est soumise à l'endommagement.

À cet effet, dans cette section du travail, on développe un modèle de vieillissement électrochimique d'une cellule permettant de décrire la baisse de ses performances au cours du cyclage. Ce modèle se fonde sur un modèle d'endommagement cyclique de la couche SEI et sur l'augmentation du dépôt des produits des réactions parasites sur la surface des particules.

5.2. Modèle proposé

On suppose que la baisse de capacité est due à la formation et à la croissance de la couche SEI. On suppose que la cellule suit un processus de cyclage sans repos. La variation de l'épaisseur de la couche SEI due au dépôt des produits de la réaction de réduction de l'électrolyte au cours des cycles répétés de charge-décharge est donnée par Eq.4.23.

Dans le chapitre 4, le taux des réactions parasites dans la couche SEI est décrit en admettant que la formation de la couche SEI est un phénomène contrôlé par la cinétique de la réaction j_{kin} (cas du cyclage) et par la diffusion des espèces EC au sein de la couche j_{limit} (cas du repos). Dans ce chapitre, on suppose que la concentration du produit de la SEI et la concentration du solvant (EC) ne limitent pas les réactions parasites qui se produisent car ces espèces sont présentes en excès [114]. Par conséquent, on admet que la formation de la couche SEI est un phénomène purement cinétique ; ce qui induit que l'équation de Tafel suffit à décrire la cinétique des réactions de réduction telle que

$$j_{sei} = -j_{s,0}^{loc} \exp\left(-\frac{\alpha_{sei} F}{RT} \eta_{sei}\right) \quad (5.82)$$

Où $j_{s,0}^{loc}$ est la densité du courant d'échange exprimée par [116]

$$j_{s,0}^{loc} = \varepsilon_{sei} F k_{EC} c_{EC}^0 \quad (5.83)$$

ε_{sei} étant la porosité de la couche SEI.

Dans le modèle développé dans le chapitre 4, les pores qui se trouvent dans la couche SEI sont de deux types : macrospores ε_{cov} et micropores ε_{crd} . Le taux des réactions parasites dans chaque type de pore dépend de sa fraction volumique (porosité). Cependant, dans notre modèle, ε_{sei} réfère à la fraction volumique totale des micropores et des macrospores dans la couche SEI. En effet, la couche SEI s'endommage au cours du cycle de vie de la batterie. L'endommagement se manifeste par l'apparition des fissures permanentes. Ces fissures peuvent se refermer lors de la décharge car la particule ainsi que la couche SEI se contracte.

Soit z le paramètre qui caractérise l'état d'endommagement en chaque point matériel de la couche SEI. Une couche SEI ayant un état mécanique endommagé induit une accélération des réactions de réduction de l'électrolyte par rapport à une couche saine. En effet, le contact entre l'électrolyte et la surface de la particule devient plus important avec l'apparition des macrospores. Soit $\varepsilon_{sei}(z)$ la porosité de la couche SEI qui dépend de son état d'endommagement. Réécrivons l'expression du courant des réactions parasites qui se produisent dans la couche SEI

$$j_{sei} = -\varepsilon_{sei}(z) F k_{EC} c_{EC}^0 \exp\left(-\frac{\alpha_{sei} F}{RT} \eta_{sei}\right) \quad (5.84)$$

Cette définition du courant des réactions parasites implique que le courant n'est pas homogène dans la couche SEI étant donné que l'état mécanique (degré d'endommagement) ne l'est pas.

$\varepsilon_{sei}(z)$ représente la fraction volumique des zones endommagées de la couche SEI. Une couche complètement saine suppose l'absence des micropores et des macrospores et par conséquent un courant de réaction nul.

Dans le cas isotherme, la déformation totale dans chaque point matériel de la couche SEI s'écrit

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = (1 - z) \underline{\underline{\varepsilon}}_1 + z \underline{\underline{\varepsilon}}_2 \quad (5.85)$$

Etant donné que l'endommagement est induit par le cisaillement, on montre que

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{vol} = \underline{\underline{\varepsilon}}_1^{vol} = \underline{\underline{\varepsilon}}_2^{vol} \quad (5.86)$$

Avec $\underline{\underline{\varepsilon}}^{vol}$ (respectivement $\underline{\underline{\varepsilon}}_1^{vol}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}_2^{vol}$) la déformation volumique totale (respectivement la déformation du matériau sain et du matériau endommagé). Par conséquent, la contribution des zones endommagées sur la déformation volumique est égale à $z \underline{\underline{\varepsilon}}_2^{vol} = z \underline{\underline{\varepsilon}}^{vol}$. On en déduit l'expression de la porosité de la couche SEI

$$\varepsilon_{sei}(z) = z \underline{\underline{\varepsilon}}^{vol}(z) \quad (5.87)$$

5.3. Implémentation du modèle

On suppose qu'une couche homogène de SEI d'épaisseur initiale $\delta_{sei,0}$ entoure les particules de graphite de l'électrode négative avant le commencement du cyclage. On assume qu'une particule et sa couche SEI sont représentatives du comportement mécanique moyen de la matière active dans l'électrode négative.

La baisse de la capacité de la batterie au cours des cycles de charge-décharge est mise

en place par l'augmentation de la concentration des produits des réactions de réduction. Le courant de réactions parasites est égal à j_{sei} .

Le modèle de cyclage est couplé à un modèle chimique thermomécanique de particule qui tient en compte :

- du comportement chimique et thermomécanique de la particule de graphite développé dans le chapitre 3 ;
- de la croissance de la couche SEI par les produits des réactions de réductions de l'électrolyte ;
- des contraintes mécaniques dues à l'expansion de la couche SEI sur la surface de la particule lors du dépôt des produits des réactions de réduction ;
- du comportement thermomécanique endommageable de la couche SEI.

Le modèle de la particule a été développé dans la section précédente mais sans tenir compte du couplage avec le modèle de cyclage. Dans cette partie, un couplage entre les deux modèles est mis en place afin de tenir compte de la porosité de la couche SEI dans l'expression du courant des réactions parasites (figure 5.10). Les paramètres utilisés dans ce modèle sont rassemblés dans le tableau 5.4.

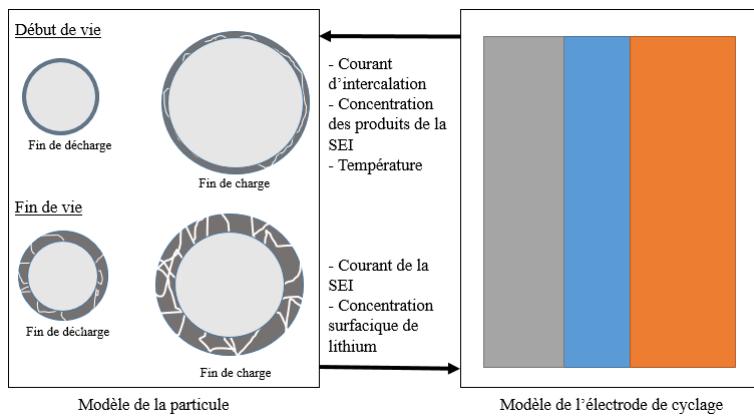


Figure 5.10: Couplage entre le modèle de l'électrode poreuse de cyclage et le modèle de la particule de l'électrode négative.

Tableau 5.4: Paramètres du courant des réactions parasites

Paramètre	Valeur	Référence
D_{saine}	3.7E-19[m ² /s]	[116]
$c_{EC,0}$	4.541[mol/L]	[116]
k_{EC}	1.04E-10[m/s]	[116]
α_s	0.5	[116]
$\delta_{sei,0}[nm]$	10	

5.4. Résultats et discussions

On s'intéresse dans cette section à étudier la réponse mécanique locale de la couche SEI et son impact sur les performances électrochimiques de la cellule entière.

La figure 5.11 montre que l'endommagement de la couche SEI est un phénomène incrémental qui dépend de la densité d'énergie par unité de masse suite à la perte locale de la rigidité. En outre, au cours des cycles de charge et de décharge, la SEI se forme,

s'épaissit et subit les déformations des particules de graphite. Pour une couche initialement saine, l'endommagement augmente rapidement pendant les premiers cycles et puis se stabilise après environ 300 cycles de charge-décharge. Quant au cas où l'endommagement initial de la couche SEI vaut 20%, le palier de l'endommagement des courbes dans la figure 5.11 est atteint plus rapidement. On suppose que la première zone de transition de la courbe de l'évolution de la variable de l'endommagement (figure 5.11) correspond à la phase de la formation de la couche SEI. Dans la suite de l'étude, on suppose que la SEI a perdu 20% de sa rigidité pendant la phase de la formation.

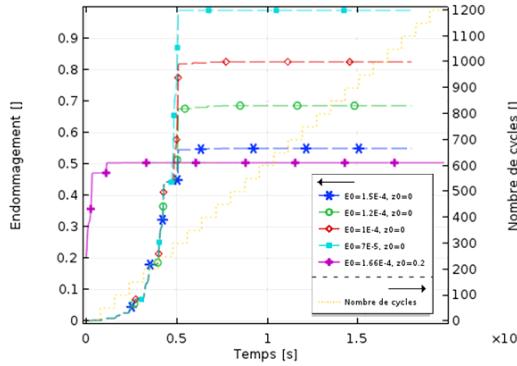


Figure 5.11: Evolution de la variable de l'endommagement en fonction du temps de cyclage à plusieurs valeurs de $E(0)$.

Par ailleurs, l'évolution de l'endommagement s'accompagne d'une évolution de la porosité de la couche SEI (figure 5.12 (gauche)). Il est à noter que cette évolution est cyclique étant donné que la particule subit des variations de volume cycliques au cours des cycles de charge-décharge. Le volume des pores de la SEI atteint son maximum durant les premières charges et continue à baisser. Ceci est dû au fait que la stoechiométrie maximale du graphite diminue au cours de cyclage car une partie de lithium est piégé par la couche SEI (figure 5.12 (droite)).

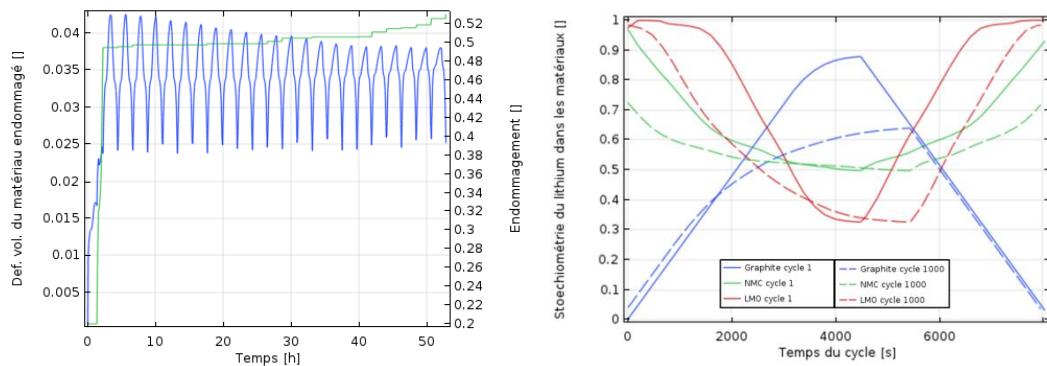


Figure 5.12: (droite) évolution de la porosité de la couche SEI en fonction du cyclage, (droite) variation de la stoechiométrie du lithium dans les matériaux pendant les cycles 1 et 1000.

Les variations cycliques du volume des particules de graphite sont mises en évidence dans la figure 5.13 par le profil de déplacement de l'interface particule-SEI et SEI-électrolyte au cours du cyclage. L'amplitude maximale de l'interface particule-SEI diminue car le lithium disponible pour charger les particules diminue, tandis que le déplacement de l'interface SEI-électrolyte croît étant donné que les réactions de réduction de l'électrolyte continuent à former de nouveaux produits qui se déposent sur la couche SEI. La figure 5.13 montre également l'évolution des contraintes

tangentielles et radiales dans la couche SEI en fonction du temps de cyclage. La couche subit des contraintes de compression pendant tout le processus de cyclage. En effet, les produits qui sont déposés initialement sur la couche SEI s'étalent sur la surface de la particule qui tend à s'opposer à cette déformation. Les contraintes tangentielles sont plus importantes que les contraintes radiales vu que la SEI est libre de contraintes normales sur sa frontière externe.

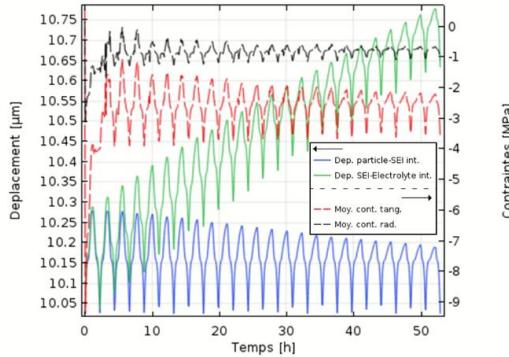


Figure 5.13: Variation de l'épaisseur de la couche SEI et des contraintes internes en fonction du temps de décharge.

La figure 5.14 montre une comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux de la baisse de la capacité et du profil de la tension de décharge pendant le cyclage. La capacité restante dans la cellule est calculée numériquement en utilisant Eq.4.26 et montre une bonne corrélation avec des résultats expérimentaux de cyclage sans et avec pression extérieure initiale. Le pré-chargement mécanique permet d'assurer la cohésion de la cellule et d'éliminer tout autre phénomène qui pourrait engendrer la baisse de la capacité (éloignement des électrodes et des séparateurs par exemple). Cependant, le modèle ne permet pas de prédire l'état de dégradation en dessous de 75% car on estime que la couche SEI n'est pas l'unique responsable de la baisse de la capacité quand la cellule a perdu 25% de sa capacité initiale. Quant à la tension, la connaissance de l'évolution de la conductivité de la SEI au cours de cyclage permet d'améliorer le modèle et de prédire le profil de tension.

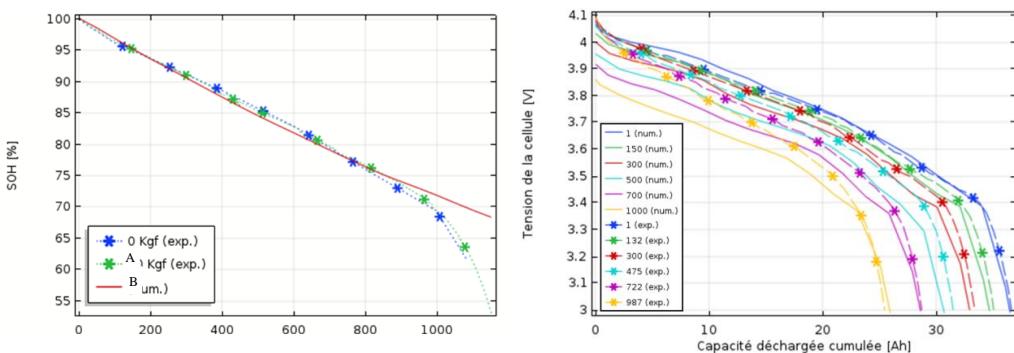


Figure 5.14: (Gauche) Etat de santé de la couche SEI en fonction du nombre de cycle, et (Droite) profils de tension de la cellule à différents nombres de cycles.

6. Conclusion

Ce chapitre étudie un nouveau modèle de prédiction de la durée de vie en cyclage

d'une batterie lithium ion. On suppose que la baisse de la capacité de la batterie est uniquement due au développement de la couche SEI formée suite aux réactions de réduction de l'électrolyte. Ces réactions parasites sont cinétiquement contrôlées et dépendent de l'état mécanique de la couche SEI. Le taux des réactions est lié à la porosité de la couche SEI qui, en fonction de son état mécanique, est endommagé. Le modèle a été validé par des expériences de cyclage à 45°C sur de vraies cellules lithium ion déployées par Renault dans ses véhicules électriques. Afin de généraliser le modèle, d'autres études expérimentales de validation sont nécessaires (différentes températures d'essai, différents modes de cyclage...) En plus, les paramètres du modèle tels que le module de cisaillement du matériau endommagé ou la densité de l'énergie d'endommagement sont à déterminer expérimentalement.

Pour résumer les parties I et II, la réponse multi-physique couplée thermique-mécanique-chimique pendant un cycle de charge et de décharge a été détaillée dans le chapitre 2 et 3 et pendant le cyclage dans les chapitres 4 et 5. Les modèles électrochimiques qui existent dans la littérature pour décrire la décharge d'une batterie et sa durée de vie en cyclage sont améliorés en ajoutant la contribution du gonflement locale des particules de la matière active des électrodes sur les performances de la batterie. Afin de prédire le gonflement macroscopique de la batterie dans ses phases de fonctionnement, une approche multi-échelle est mise en place dans les chapitres suivants.

Partie III: Modélisation multi-échelle du gonflement d'une cellule POUCH

Le gonflement d'une cellule de type POUCH est un phénomène macroscopique dont les causes sont d'origines microscopiques. Cette partie représente une étude multi-échelle permettant de prédire la variation de l'épaisseur de la cellule à partir de son comportement local.

Chapitre 6

Modèle simplifié de gonflement d'une cellule Pouch pendant un cycle de charge-décharge

1. Introduction

Dans les parties I et II, des modèles multi-physiques sont mis en place afin de caractériser l'état local thermomécanique des électrodes et prédire les performances électrochimiques des batteries pendant un cycle de charge/décharge et pendant le cyclage. Cependant, la déformation mécanique des batteries est un phénomène qui se manifeste aussi bien à l'échelle locale des électrodes qu'à l'échelle de la cellule.

Dans ce chapitre, une méthode fondée sur la conservation des rapports des variations volumiques entre l'échelle des particules des électrodes et l'échelle de la cellule est développée. Des approximations sont considérées afin de permettre la prédiction unidimensionnelle de la variation de l'épaisseur d'une cellule Pouch.

2. Etude multi-échelle du gonflement d'une cellule Pouch

Dans l'annexe C, une solution analytique de la variation du volume d'une particule appartenant à une électrode est mise en place en fonction de la pression exercée sur sa surface et de sa concentration en lithium. Dans ce paragraphe, une méthode multi-échelle est développée afin de relier la variation du volume de la particule à la variation de l'épaisseur de la cellule Pouch.

2.1. Relation de passage Cellule-électrode

Une cellule Pouch Lithium ion est une superposition de plusieurs couches d'électrodes, séparateur, collecteurs et d'un casing extérieur. (figure 6.1).

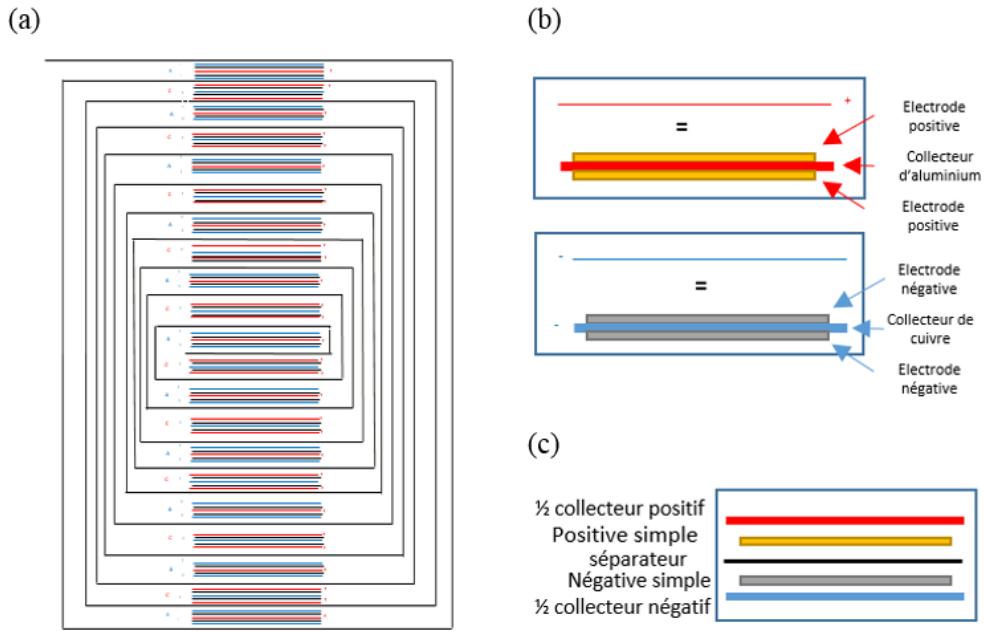


Figure 6.1: (a) Composition d'une cellule Pouch, (b) électrodes positive et négative à doubles couches et (c) composition d'une cellule électrochimique

Pour simplifier le problème, on suppose que seulement les électrodes qui sont responsables de la variation du volume de la cellule Pouch pendant la charge et la décharge. De ce fait, on néglige la présence de la couche SEI, le dégagement des gaz et les effets du comportement mécanique du séparateur, du liant, et du casing. Par conséquent, la variation du volume d'une cellule Pouch ΔV^{Pouch} pendant une décharge (ou une charge) est égale à

$$\frac{\Delta V^{Pouch}}{V_0^{Pouch}} = NCE \frac{\Delta V^{CE}}{V_0^{CE}} = NCE \left(\frac{\Delta V^{e, pos}}{V_0^{e, pos}} + \frac{\Delta V^{e, neg}}{V_0^{e, neg}} \right) \quad (6.1)$$

De plus, on suppose que la section de la cellule ne change pas au cours de la charge et de la décharge et seulement son épaisseur qui change (Δe^{Pouch}). Ceci implique la relation suivante

$$\frac{\Delta e^{Pouch}}{e_0^{Pouch}} = NCE \left(\frac{\Delta V^{e, pos}}{V_0^{e, pos}} + \frac{\Delta V^{e, neg}}{V_0^{e, neg}} \right) \quad (6.2)$$

Avec ΔV est la variation de volume, V_0 est le volume initial. Les indices *Pouch*, *CE*, *epos* et *eneg* réfèrent respectivement à la cellule Pouch, la cellule électrochimique, l'électrode positive et l'électrode négative.

2.2. Relation de passage électrode-VER

On suppose que le volume de l'électrode peut être représenté par un volume élémentaire représentatif (figure 6.2). Etant donné que le nombre de VER ne change pas au cours de la déformation de l'électrode, on en déduit une relation entre le volume de l'électrode et le volume de la maille représentative

$$\frac{V^e}{V^{VER}} = \frac{V_0^e}{V_0^{VER}} = \text{nombre de VER dans l'électrode} \quad (6.3)$$

Ce qui revient à écrire,

$$\frac{V^e}{V_0^e} = \frac{V^{VER}}{V_0^{VER}} \quad (6.4)$$

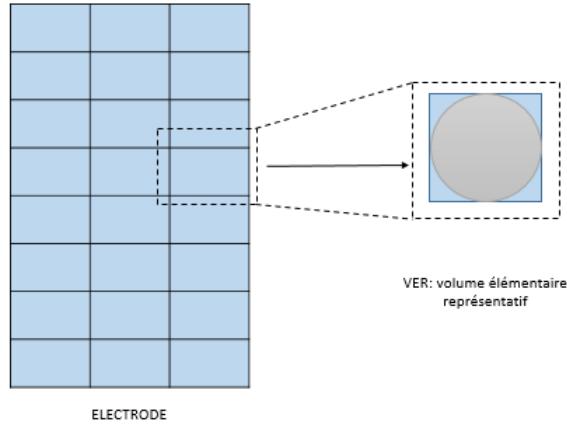


Figure 6.2: Schématisation du VER d'une électrode

Le volume de l'électrode (respectivement du VER) est égal à son volume initial V_0^e (respectivement V_0^{VER}) plus la variation du volume de l'électrode ΔV^e (respectivement du VER ΔV^{VER}) au cours de la charge ou de la décharge, c.à.d.

$$1 + \frac{\Delta V^e}{V_0^e} = 1 + \frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} \quad (6.5)$$

Ceci implique

$$\frac{\Delta V^e}{V_0^e} = \frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} \quad (6.6)$$

Cette relation permet de calculer la variation du volume de l'électrode en fonction de la variation du volume du VER et vice-versa. Si en plus on suppose que la section de l'électrode ne varie pas on obtient la relation suivante :

$$\frac{\Delta e^e}{e_0^e} = \frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} \quad (6.7)$$

Avec e_0^e est l'épaisseur initiale de l'électrode (négative ou positive) et Δe^e sa variation de volume.

2.3. Relation de passage VER-particule

On distingue plusieurs cas en fonction du comportement des particules, de l'électrode et des conditions aux limites (voir le tableau 6.1).

- Cas 1 : La variation du volume du VER est due à la variation du volume des particules uniquement. Le volume des pores reste constant ;
- Cas 2 : Le volume total du VER ne varie pas. Par conséquent, l'augmentation (respectivement la diminution) du volume des particules est accompagnée d'une diminution (respectivement augmentation) du volume des pores ;
- Cas 3 : La porosité dans le VER est constante : l'augmentation (respectivement la diminution) du volume des particules est accompagnée d'une augmentation (respectivement la diminution du volume des pores) ;

- Cas 4 : La porosité dépend de l'état de charge (SOC) des électrodes ;
- Cas 5 : Le VER est soumis à une pression extérieure.

Etat de référence	
Cas 1 : le volume des pores ne varie pas.	
Cas 2 : le VER est complètement encastré: pas de variation du volume du VER.	
Cas 3 : porosité constante (l'augmentation de V^VER entraîne une augmentation V^pores).	
Cas 4 : porosité = fonction(SOC)	Le comportement dépend de la variation de la porosité.
Cas 5 : une pression est exercée sur l'électrode et par conséquent sur le VER.	

Tableau 6.1: Distinction entre les différents cas de gonflement du VER (S pour solide et P pour pores)

On suppose que toutes les particules dans l'électrode sont identiques. On peut écrire alors la relation entre le volume de la matière active dans le VER et le volume d'une particule appartenant au VER avant et après la déformation du VER

$$\begin{cases} (1 - \varepsilon_0) V_0^{\text{VER}} = N P V_0^P \\ (1 - \varepsilon) V^{\text{VER}} = N P V^P \end{cases} \quad (6.8)$$

Avec ε_0 est la porosité initiale du VER et ε sa porosité pendant la charge ou la décharge. On suppose que le VER ait la même porosité que l'électrode.

Le nombre de particules $N P$ étant constant, l'équation 6.8 se réduit à

$$\frac{V_0^{\text{VER}}}{V_0^P} = \frac{V^{\text{VER}}}{V^P} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_0} \right) \quad (6.9)$$

Ou encore

$$\frac{V^{\text{VER}}}{V_0^{\text{VER}}} = \frac{V^P}{V_0^P} \left(\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) \quad (6.10)$$

Sachant que le volume actuel est égal au volume initial plus la variation du volume due au gonflement, l'équation précédente se réécrit comme suit

$$\left(1 + \frac{\Delta V^{\text{VER}}}{V_0^{\text{VER}}} \right) = \left(1 + \frac{\Delta V^P}{V_0^P} \right) \left(\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) \quad (6.11)$$

Finalement, la variation du volume de l'électrode s'exprime en fonction de la variation du volume de la particule et de la porosité initiale et actuelle comme suit

$$\frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} = \frac{\Delta V^P}{V_0^P} \left(\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) \quad (6.12)$$

La connaissance de la porosité à chaque instant de la charge et/ou décharge permet de connaître la variation de volume du VER en fonction du volume de la particule. Cependant, la porosité bien qu'elle puisse être mesurée, elle dépend fortement de la chimie, de la géométrie de la cellule et des conditions externes. Pour cela, on procède à la détermination de la variation du VER en fonction des cas précédents.

2.3.1. Cas 1 : volume des pores constant

L'électrolyte est incompressible et le gonflement des particules ne change pas son volume. Cette hypothèse est valable si on admet que la variation du volume de la particule n'entraîne pas une variation du volume des pores, par exemple lorsque la particule est totalement libre de contrainte. Réécrivons l'expression des porosités initiale et actuelle

$$\varepsilon_0 = \frac{V^{Pores}}{V_0^{VER}}, \varepsilon = \frac{V^{Pores}}{V^{VER}} \quad (6.13)$$

On remarque que la porosité actuelle s'exprime en fonction de la porosité initiale par la relation

$$\varepsilon = \frac{V_0^{VER}}{V^{VER}} \varepsilon_0 \quad (6.14)$$

Remplaçons la porosité actuelle par son expression dans l'équation 6.9, on obtient

$$\frac{V^{VER}}{V_0^{VER}} \left(1 - \frac{V_0^{VER}}{V^{VER}} \varepsilon_0 \right) = \frac{V^P}{V_0^P} (1 - \varepsilon_0) \quad (6.15)$$

Cette équation se réduit à

$$\frac{V^{VER}}{V_0^{VER}} - \varepsilon_0 = \frac{V^P}{V_0^P} (1 - \varepsilon_0) \quad (6.16)$$

Ou encore

$$\frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} = (1 - \varepsilon_0) \frac{\Delta V^P}{V_0^P} \quad (6.17)$$

La variation du VER se déduit simplement en fonction de la variation du volume de la particule et de la porosité initiale.

2.3.2. Cas 2 : volume de VER constant

Si on suppose qu'une force externe suffisante est appliquée pour maintenir le volume du VER constant tout au long de la charge ou de la décharge les porosités initiale et actuelle s'écrivent alors comme suit

$$\varepsilon_0 = \frac{V_0^{pores}}{V_0^{VER}}, \varepsilon = \frac{V^{Pores}}{V_0^{VER}} \quad (6.18)$$

L'équation 6.12 se réduit à

$$0 = \frac{\Delta V^P}{V_0^P} (1 - \varepsilon_0) + (\varepsilon - \varepsilon_0) \quad (6.19)$$

Ou encore

$$\frac{\Delta V^P}{V_0^P} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon_0)} \quad (6.20)$$

Ou en déduit l'expression de la porosité en fonction de la variation du volume de la particule

$$\varepsilon = -\frac{\Delta V^P}{V_0^P} (1 - \varepsilon_0) + \varepsilon_0 \quad (6.21)$$

2.3.3. Cas 3 : porosité constante

Un autre cas consiste à négliger la variation de la porosité durant le cycle de charge et de décharge c.à.d.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \quad (6.22)$$

Ceci revient à considérer que le volume des pores varie avec la variation du volume des particules à condition que le ratio du volume de pores actuel par rapport au volume de VER actuel ne change pas. Par conséquent, l'équation 6.12 se réduit à

$$\frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} = \frac{\Delta V^P}{V_0^P} \quad (6.23)$$

2.3.4. Cas 4 : Porosité évolutive

La connaissance de l'évolution de la porosité dans l'électrode en fonction de l'état de charge permet de connaître à partir de l'équation 6.12 la variation du volume du VER lorsque les particules changent de volume.

2.3.5. Cas 5 : VER sous pression mécanique

Le problème ne peut pas être traité analytiquement comme dans les cas 1, 2, 3 et 4. Les propriétés mécaniques des matériaux des particules et celle de l'électrolyte et la loi d'écoulement du fluide doivent intervenir afin de caractériser la variation du volume en fonction de la pression exercée.

2.3.6. Remarques

Remarque 1 : Forme du VER

Si on suppose que la variation du volume des particules n'entraîne pas une modification de la forme du VER, on montre que la porosité est constante et on se retrouve au cas 3. En effet, soit un VER qui contient des particules sphériques identiques, dans ce cas, le VER conserve sa forme si le rapport α du côté a du VER (supposé cubique) par rapport au rayon R de la particule reste constant après la variation du rayon suite au gonflement des particules.

$$\alpha = \frac{a}{R} \quad (6.24)$$

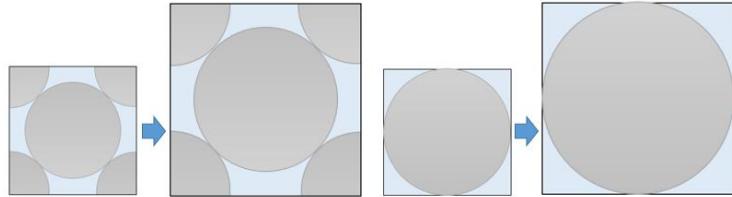


Figure 6.3: VER qui conserve la forme

L'équation 6.12 s'écrit dans ce cas

$$\frac{(\alpha R)^3}{(\alpha R_0)^3} = \frac{4/3 \pi R^3}{4/3 \pi R_0^3} \left(\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) \quad (6.25)$$

On a donc

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \quad (6.26)$$

Et puisque

$$V^{VER} > V_0^{VER} \quad (6.27)$$

Le volume des pores augmente lors du gonflement.

Remarque 2 : Relations entre volume de pores et volume de l'électrolyte:

On considère le cas 3 où le volume des pores peut changer mais la porosité reste constante. Sachant que le séparateur permet le passage de l'électrolyte d'une électrode à l'autre, on voulait savoir, si l'électrolyte remplit tous les pores après variation du volume des particules des deux électrodes. Soit

$$\frac{\Delta V_{neg}^{VER}}{V_{0,neg}^{VER}} = \frac{\Delta V_{neg}^P}{V_{0,neg}^P}, \quad \frac{\Delta V_{pos}^{VER}}{V_{0,pos}^{VER}} = \frac{\Delta V_{pos}^P}{V_{0,pos}^P} \quad (6.28)$$

Avec, ΔV_{neg}^P et ΔV_{pos}^P peuvent être négatif ou positif.

La porosité de l'électrode négative (respectivement de l'électrode positive) s'écrit

$$\varepsilon_{neg} = \frac{V_{0,neg}^{pores}}{V_{0,neg}^{VER}} = \frac{V_{neg}^{pores}}{V_{neg}^{VER}}, \quad \varepsilon_{pos} = \frac{V_{0,pos}^{pores}}{V_{0,pos}^{VER}} = \frac{V_{pos}^{pores}}{V_{pos}^{VER}} \quad (6.29)$$

On en déduit

$$V_{neg}^{pores} = \varepsilon_{neg} V_{0,neg}^{pores} \left(1 + \frac{\Delta V_{neg}^P}{V_{0,neg}^P} \right), \quad (6.30)$$

$$V_{pos}^{pores} = \varepsilon_{pos} V_{0,pos}^{pores} \left(1 + \frac{\Delta V_{pos}^P}{V_{0,pos}^P} \right)$$

Le volume total des pores est égal à la somme des volumes des pores actuels dans les

deux électrodes

$$V_{tot}^{pores} = \underbrace{\varepsilon_{neg} V_{0,neg}^{pores} + \varepsilon_{pos} V_{0, pos}^{pores}}_{V_{0,tot}^{electrolyte}} + \varepsilon_{neg} V_{0,neg}^{pores} \frac{\Delta V_{neg}^P}{V_{0,neg}^P} + \varepsilon_{pos} V_{0, pos}^{pores} \frac{\Delta V_{pos}^P}{V_{0, pos}^P} \quad (6.31)$$

Si on suppose que le premier terme de la deuxième partie de l'égalité vaut le volume initial de l'électrolyte avant toute déformation. On en conclut que la différence entre le volume actuel total des pores dans les deux électrodes et le volume initial total des pores dans les deux électrodes est égale à

$$\Delta V_{tot}^{pores} = \varepsilon_{neg} V_{0,neg}^{pores} \frac{\Delta V_{neg}^P}{V_{0,neg}^P} + \varepsilon_{pos} V_{0, pos}^{pores} \frac{\Delta V_{pos}^P}{V_{0, pos}^P} \quad (6.32)$$

Trois cas se présentent :

- $\Delta V_{tot}^{pores} = 0$: L'électrolyte remplit tous les pores après la charge ou la décharge;
- $\Delta V_{tot}^{pores} > 0$: L'électrolyte est insuffisant pour remplir tout le volume des pores de la cellule: ceci aura un impact sur la performance de la batterie car le transfert ionique n'est pas possible en absence du contact électrolyte-particules;
- $\Delta V_{tot}^{pores} < 0$: L'électrolyte est en excès et participe au gonflement de la cellule.

2.4. Résumé

On peut conclure sur la relation de variation de l'épaisseur de la cellule en fonction de la variation de rayon des particules au cours de la charge ou la décharge. Le tableau 6.2 résume la méthode utilisée suivant le cas choisi.

Changement d'échelle	Relation de passage	Approximations
Cellule-Electrode	$\frac{\Delta e^{Pouch}}{e_0^{Pouch}} = NCE \left(\frac{\Delta V^{e, pos}}{V_0^{e, pos}} + \frac{\Delta V^{e, neg}}{V_0^{e, neg}} \right)$	Section de cellule ne varie pas et seulement les électrodes qui participent au gonflement
Electrode-VER	$\frac{\Delta e^e}{e_0^e} = \frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}}$	Section de l'électrode ne varie pas
VER-Particule		Le nombre de particules dans un VER est constant
• Cas 1	$\frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} = (1 - \varepsilon_0) \frac{\Delta V^P}{V_0^P}$	Volume des pores constant
• Cas 2	$\frac{\Delta V^P}{V_0^P} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon_0)}$	Volume VER constant
• Cas 3	$\frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} = \frac{\Delta V^P}{V_0^P}$	Porosité constante

• Cas 4	$\frac{\Delta V^{VER}}{V_0^{VER}} = \frac{\Delta V^P}{V_0^P} \left(\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon} \right) \right)$	Porosité évolutive
• Cas 5	Solution analytique dépend de forces exercées sur les particules et de la loi de l'écoulement de l'électrolyte.	Pression extérieure sur la cellule
Particule-Rayon	$\frac{\Delta V^P}{V_0^P} = 3 \frac{\Delta R}{R_0} = - \frac{P}{K} + \Omega \tilde{c}_{s,av}(R_0)$	Toutes les particules sont identiques et sphériques

Tableau 6.2: Résumé de la méthode multi-échelle de calcul du gonflement

3. Modèle numérique est validation expérimentale

3.1. Modèle numérique

Les profils de concentration des particules des électrodes sont extraits du modèle de la particule décrit dans le chapitre 3 et les mêmes paramètres matériaux de la cellule expérimentale sont réutilisés dans ce chapitre.

L'électrode positive est composée de NMC et de LMO à fractions volumiques égales. On suppose que la concentration effective de l'électrode est la moyenne des concentrations des deux matériaux et que

$$\tilde{c}_{s,av}^+ = 0.5(\tilde{c}_{s,av}^{NMC} + \tilde{c}_{s,av}^{LMO}) \quad (6.33)$$

et que le volume molaire partiel effectif respecte la borne de Reuss car on suppose que chaque phase voit la même contrainte que la pression P, autrement dit

$$\frac{1}{\Omega^+} = 0.5 \left(\frac{1}{\Omega^{NMC}} + \frac{1}{\Omega^{LMO}} \right) \quad (6.34)$$

3.2. Résultat et discussion

On a vu dans le chapitre 3 que le comportement électrochimique de la cellule est réversible pendant un cycle de charge et de décharge. Les particules retrouvent leurs concentrations initiales à la fin du cycle. Par conséquent, on suppose également que la variation de l'épaisseur de la cellule est réversible pendant un cycle (figure 6.4).

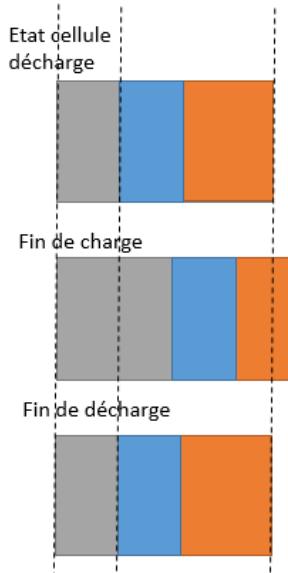


Figure 6.4: Variation réversible de l'épaisseur de la cellule électrochimique pendant un cycle de charge-décharge

Les essais sont menés chez Renault. On s'intéresse à la variation d'épaisseur d'une cellule pendant une décharge. Cependant, on ne dispose pas d'outils permettant de suivre la variation des épaisseurs des électrodes. Pour cela, on se fonde sur des résultats de la littérature pour valider la variation d'épaisseur de l'électrode en graphite [28]. Etant donné qu'on ne maîtrise pas la variation de la porosité de l'électrode négative au cours de la décharge, on suppose comme première approximation que le volume des pores de l'électrode négative ne change pas (cas 1).

La figure 6.5 montre les variations des épaisseurs des électrodes et de la cellule en fonction de leurs états de charge pendant une décharge. On ne dispose pas de validation expérimentale de la variation de l'épaisseur de l'électrode positive. Cependant, la connaissance de la variation globale des épaisseurs de la cellule et de l'électrode négative permet de déduire la validité de la variation de l'épaisseur de l'électrode positive. La variation de l'épaisseur de l'électrode positive pendant la décharge est négligeable par rapport à celle de l'électrode négative. C'est pour cela qu'on se place dans le cas 3 et on suppose que la variation du volume des particules conserve la porosité de l'électrode positive.

Au cours de la décharge, l'épaisseur de l'électrode négative diminue de 3 μm de 100% à 1% d'état de charge. La baisse est importante entre 100% et 50%, nulle entre 50% et 30% puis plus faible de 30% à 0% de SOC. Concernant l'électrode positive, la variation de l'épaisseur d'une électrode composée entièrement de NMC (respectivement de LMO) augmente linéairement en fonction de l'état de charge de l'électrode de 1 μm (respectivement 3 μm). Les résultats numériques montrent que l'épaisseur de l'électrode positive homogénéisée augmente d'environ 1.3 μm en fonction de l'état de charge moyen de l'électrode. En somme, la cellule présente une variation d'épaisseur de l'ordre de 100 μm . On remarque que cette variation n'est pas linéaire et dépend de l'état de charge de la cellule. Cette dépendance est due au comportement non linéaire du graphite lors de la désinsertion du lithium de la matière active. En conclusion, les résultats numériques corrèlent avec les résultats expérimentaux de la variation de l'épaisseur de la cellule Pouch testée.

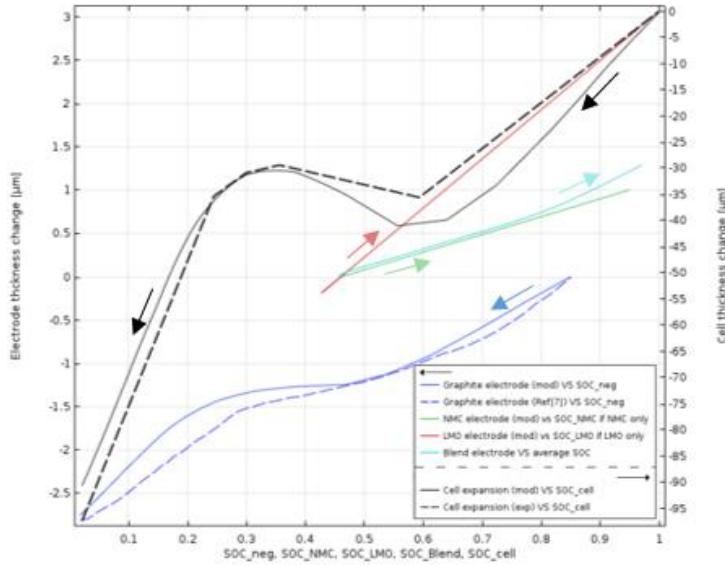


Figure 6.5: Variations des épaisseurs des électrodes et de la cellule en fonction de leurs états de charge

4. Conclusion

Dans ce chapitre, une méthode fondée sur la conservation des rapports de variations volumiques entre l'échelle des particules des électrodes et l'échelle de la cellule est développée. Les résultats numériques sont validés par ceux issus d'essais expérimentaux. Cependant, des approximations sont considérées afin de permettre la prédiction unidimensionnelle de la variation de l'épaisseur d'une cellule Pouch pendant un cycle de charge-décharge. Vu les limites de l'utilisation de cette méthode, un modèle plus général fondé sur la théorie de l'homogénéisation est développé dans le chapitre suivant afin de considérer la variation de l'épaisseur de la cellule Pouch pendant toutes les phases de son fonctionnement.

Chapitre 7

Modèle multi-échelle fondé sur la théorie de l'homogénéisation pour la simulation du gonflement d'une cellule Pouch

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en place un modèle de prédiction de la variation de l'épaisseur d'une cellule Pouch durant un cycle de charge et de décharge. Ce gonflement est attribué à la variation du volume des particules des électrodes due au phénomène d'insertion et d'extraction du lithium de la particule. Ce modèle n'est pas très précis dans la mesure où les conditions aux limites sur le VER ne sont pas suffisamment maîtrisées. Par ailleurs, pour un dimensionnement complet d'une cellule Pouch, il est important de prédire le gonflement de la cellule pendant le cyclage et non pas seulement pendant un seul cycle de charge-décharge. Un modèle plus générale de prédiction de la déformation d'une cellule est développé dans ce chapitre. Il peut être utilisé pour tout courant et tout type de processus de cyclage. Le modèle est fondé sur la théorie de l'homogénéisation et permet d'évaluer l'évolution des propriétés effectives des électrodes et d'en déduire la déformation homogénéisée.

2. Propriétés effectives de l'électrode positive

On considère une électrode positive composite constituée de deux types de matériaux actifs (NMC et LMO) et de l'électrolyte. On néglige la présence des autres composants (liant, matière conductrice) vu leurs fractions volumiques faibles. On s'intéresse à étudier le comportement mécanique effectif de l'électrode positive en présence du chargement macroscopique mécanique extérieur (pression sur la cellule) et des chargements électriques qui contribuent à la variation des concentrations des matériaux constitutifs de la matière active. Le problème se ramène à appliquer le problème d'inhomogénéité (voir Annexe D) d'un matériau constitué de trois types d'inclusion dans un milieu de référence subissant une déformation à l'infini égale à (figure 7.1)

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_0 = \underline{\underline{\varepsilon}}_0 \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{e}} \quad (7.1)$$

Avec $\underline{\underline{\varepsilon}}_0 \underline{\underline{1}}$ est la partie sphérique du tenseur de déformation à l'infini et $\underline{\underline{e}}$ sa partie déviatrice.

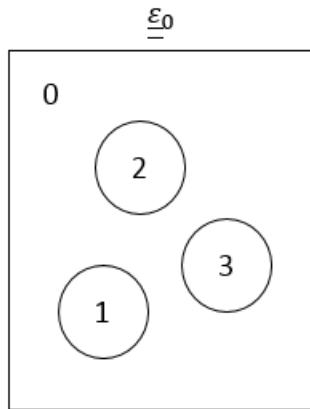


Figure 7.1: Electrode positive composée de trois types d'inclusion: (1) NMC, (2) LMO et (3) Electrolyte soumises à une déformation finie à l'infini

2.1. Dilatation libre effective

2.1.1. Déformation et contrainte moyenne d'une particule

On s'intéresse à déterminer la moyenne de la déformation et des contraintes d'une inclusion sphérique (l'électrolyte) soumise à une compression à l'infini ($\underline{\underline{\varepsilon}}_0 = \varepsilon_0 \underline{\underline{1}}$) et ne présentant pas une déformation libre.

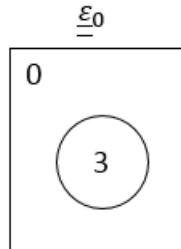


Figure 7.2: Inclusion d'électrolyte (3) dans n milieu de référence (0) soumis à une déformation finie à l'infini

Le déplacement et la contrainte radiale de l'inclusion et du milieu de référence vérifient [127]

$$\begin{cases} u_{r,0}(r) = A_0 r + \frac{B_0}{r^2} \\ u_{r,3}(r) = A_3 r + \frac{B_3}{r^2} \end{cases} \begin{cases} \sigma_{rr,0}(r) = 3 k_0^+ A_0 - \frac{4 \mu_0^+ B_0}{r^2} \\ \sigma_{rr,3}(r) = 3 k_3^+ A_3 - \frac{4 \mu_3^+ B_3}{r^2} \end{cases} \quad (7.2)$$

A_0, B_0, A_3 et B_3 sont des constantes à déterminer à partir des conditions aux interfaces et aux conditions aux limites. k_0^+ et k_3^+ sont les modules de compressibilité du milieu de référence et de l'électrolyte et μ_0^+ et μ_3^+ leurs modules de cisaillement.

La continuité du déplacement et des contraintes à l'interface s'exprime par

$$\begin{cases} u_{r,0}(R) = u_{r,3}(R) \\ \sigma_{rr,0}(R) = \sigma_{rr,3}(R) \end{cases} \quad (7.3)$$

Avec R est le rayon de l'inclusion. Le déplacement est fini au centre de l'inclusion ($B_3 = 0$) et est égal à ε_0 à l'infini ($A_0 = \varepsilon_0$). Par conséquent, la condition de continuité à l'interface inclusion-référence se réécrit comme suit

$$[H_0] \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ B_0 \end{bmatrix} = [H_3] \begin{bmatrix} A_3 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.4)$$

Avec

$$[H_i] = \begin{bmatrix} R & R^{-2} \\ 3k_i^+ & -4\mu_i^+ R^{-3} \end{bmatrix}, i = 0, 3 \quad (7.5)$$

La résolution de l'équation précédente induit

$$\begin{cases} A_3 = \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_3^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \\ B_0 = \frac{3R^3(k_0^+ - k_3^+)}{3k_3^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \end{cases} \quad (7.6)$$

Or, la déformation moyenne dans chaque phase est calculée à travers la relation suivante [127]

$$\overline{\underline{\varepsilon}_i^+} = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \underline{\varepsilon}_i^+ dV = \frac{1}{V_i} \left[\int_{S_i} (\underline{u}_i \otimes \underline{n})^s dS - \int_{S_{r=0}} (\underline{u}_i \otimes \underline{n})^s dS \right] \quad (7.7)$$

Où \otimes désigne le produit tensoriel et $(\underline{A})^s$ la partie symétrique de \underline{A} . V_i est le volume de phase (i) de surface S_i . $S_{r=0}$ est le centre de l'inclusion. Dans le cas d'inclusion multi-couche, E. Hervé [127] a déduit des expressions explicites permettant de calculer la déformation moyenne et la contraintes moyenne dans l'inclusion. Appliquons les équations (38) et (39) de [127] pour le cas d'une seule inclusion sphérique dans un milieu infini soumis à une déformation $\underline{\varepsilon}_0 = \varepsilon_0 \underline{1}$, on en déduit les moyennes de la trace du tenseur de déformation et de contrainte dans l'inclusion

$$\begin{cases} \overline{\text{tr}(\underline{\varepsilon}_3^+)} = 3 \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_3^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \\ \overline{\text{tr}(\underline{\sigma}_3^+)} = 3k_3^+ \overline{\text{tr}(\underline{\varepsilon}_3^+)} \end{cases} \quad (7.8)$$

2.1.2. Déformation et contrainte moyennes d'une inclusion subissant une dilatation libre

Les particules de la matière active de l'électrode positive (NMC et LMO) de déforment suite à la de/intercalation du lithium lors de la charge/décharge de la cellule.

Dans l'annexe C, on a résolu le problème d'une particule isolée soumise à une déformation chimique et à une pression extérieure. On se servira de ces résultats pour résoudre le cas d'une particule soumise à une déformation chimique dans un milieu de référence présentant une déformation finie à l'infini.

On s'intéresse à un type d'inclusion (NMC par exemple). Les résultats sont transposables au cas de l'autre inclusion (LMO) (figure 7.3).

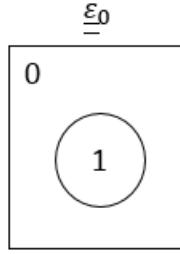


Figure 7.3: Inclusion de NMC (1) dans n milieu de référence (0) soumis à une déformation finie à l'infini

Le déplacement radial de l'inclusion (1) et du milieu de référence (0) s'écrit

$$\begin{cases} u_{r,0}(r) = A_0 r + \frac{B_0}{r^2} \\ u_{r,1}(r) = -\frac{(1-2v_1^+)P}{E}r + \frac{r\Omega_1^+}{9} \left(\frac{2(1-2v_1^+)}{(1-v_1^+)} \tilde{c}_{1,av}^+(R) + \frac{1+v_1^+}{1-v_1^+} \tilde{c}_{1,av}^+(r) \right) \end{cases} \quad (7.9)$$

A_0 et B_0 sont des constantes à déterminer à partir des conditions aux interfaces et aux conditions aux limites. P est la pression appliquée sur la surface de l'inclusion, Ω_1^+ est le volume molaire partiel du NMC et $\tilde{c}_{1,av}^+(r)$ est la moyenne de la concentration dans la sous-sphère de l'inclusion de rayon r . Le coefficient de Poisson s'exprime en fonction du module du cisaillement et du module de compressibilité par la relation suivante

$$v_1^+ = \frac{3k_1^+ - 2\mu_1^+}{2(3k_1^+ + \mu_1^+)} \quad (7.10)$$

Egalement, la contrainte radiale dans l'inclusion (1) et dans le milieu de référence (0) s'écrit

$$\begin{cases} \sigma_{rr,0}(r) = 3k_0^+ A_0 - \frac{4\mu_0^+ B_0}{r^2} \\ \sigma_{rr,1}(r) = -P + \frac{2\Omega_1^+}{9} \frac{E}{1-\vartheta} (\tilde{c}_{1,av}^+(R) - \tilde{c}_{1,av}^+(r)) \end{cases} \quad (7.11)$$

La déformation est finie à l'infini. Par conséquent, on a $A_0 = \varepsilon_0$. Par ailleurs, la continuité du déplacement et de la contrainte radiale s'exprime par

$$\begin{cases} u_{r,0}(R) = u_{r,1}(R) \\ \sigma_{rr,0}(R) = \sigma_{rr,1}(R) = -P \end{cases} \quad (7.12)$$

Tout calcul fait donne

$$\begin{cases} P = \frac{4\mu_0^+ k_1^+}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} \Omega_1^+ \tilde{c}_{1,av}^+(R) - 3k_1^+ \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \\ u_{r,1}(R) = \frac{k_1^+ R}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} \Omega_1^+ \tilde{c}_{1,av}^+(R) + \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} R \varepsilon_0 \end{cases} \quad (7.13)$$

En supposant que le comportement est isotrope, on déduit de l'équation 7.7 la déformation moyenne et la contrainte moyenne dans l'inclusion (1)

$$\begin{cases} \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_1^+)} = 3 \left(\frac{k_1^+}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} \Omega_1^+ \tilde{c}_{1,av}^+(R) + \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \right) \\ \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}_1^+)} = 3k_1^+ \left(\overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_1^+)} - \Omega_1^+ \tilde{c}_{1,av}^+(R) \right) \end{cases} \quad (7.14)$$

Egalement pour l'inclusion (2), on peut écrire

$$\begin{cases} \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_2^+)} = 3 \left(\frac{k_2^+ R}{3k_2^+ + 4\mu_0^+} \Omega_2^+ \tilde{c}_{2,av}^+(R) + \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_2^+ + 4\mu_0^+} R \varepsilon_0 \right) \\ \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}_2^+)} = 3k_2^+ \left(\overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_2^+)} - \Omega_2^+ \tilde{c}_{2,av}^+(R) \right) \end{cases} \quad (7.15)$$

2.1.3. Dilatation libre homogénéisée

On s'intéresse à calculer la déformation libre effective de l'électrode positive en considérant les dilatations libres microscopiques des inclusions (1) et (2).

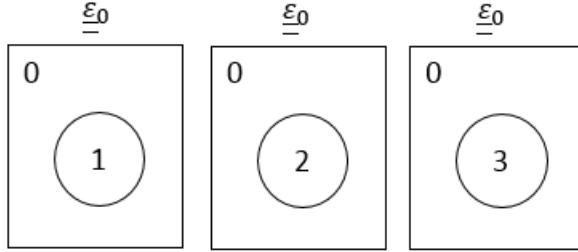


Figure 7.4: Inclusions (1), (2) et (3) de l'électrode positive dans le même milieu de référence (0) soumis à une déformation finie à l'infini

D'après ce qui précède, les déformations volumiques moyennes et les contraintes hydrostatiques moyennes des trois inclusions s'écrivent

$$\begin{cases} \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_1^+)} = 3 \left(\frac{k_1^+}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} \Omega_1^+ \tilde{c}_{1,av}^+(R) + \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_1^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \right) \\ \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_2^+)} = 3 \left(\frac{k_2^+}{3k_2^+ + 4\mu_0^+} \Omega_2^+ \tilde{c}_{2,av}^+(R) + \frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_2^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \right) \\ \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_3^+)} = 3 \left(\frac{3k_0^+ + 4\mu_0^+}{3k_3^+ + 4\mu_0^+} \varepsilon_0 \right) \end{cases} \quad (7.16)$$

Et

$$\begin{cases} \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}_1^+)} = 3k_1^+ \left(\overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_1^+)} - \Omega_1^+ \tilde{c}_{1,av}^+(R) \right) \\ \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}_2^+)} = 3k_2^+ \left(\overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_2^+)} - \Omega_2^+ \tilde{c}_{2,av}^+(R) \right) \\ \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}_3^+)} = 3k_3^+ \overline{\text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}_3^+)} \end{cases} \quad (7.17)$$

Il s'agit d'un problème de dilatation libre. La déformation homogénéisée de l'électrode est alors libre de contrainte. Ceci s'écrit comme suit

$$\langle \overline{tr(\underline{\sigma})} \rangle = f_1^+ \overline{tr(\underline{\sigma}_1^+)} + f_2^+ \overline{tr(\underline{\sigma}_2^+)} + f_3^+ \overline{tr(\underline{\sigma}_3^+)} = 0 \quad (7.18)$$

Cette équation permet de déterminer l'expression de la déformation à l'infini ε_0 . La déformation libre homogénéisée de l'électrode positive se calcule par:

$$\underline{\underline{E}}_L^+ = \langle \overline{tr(\underline{\varepsilon})} \rangle = f_1^+ \overline{tr(\underline{\varepsilon}_1^+)} + f_2^+ \overline{tr(\underline{\varepsilon}_2^+)} + f_3^+ \overline{tr(\underline{\varepsilon}_3^+)} \quad (7.19)$$

2.2. Propriétés effectives de l'électrode positive

D'après le problème d'inhomogénéités (équation E.24), les propriétés estimées de l'électrode positive se calculent comme suit:

$$\begin{cases} k_{est}^+ = \frac{f_1^+ k_1^+}{1+\alpha_0^+(k_1^+ - k_0^+)} + \frac{f_2^+ k_2^+}{1+\alpha_0^+(k_2^+ - k_0^+)} + \frac{f_3^+ k_3^+}{1+\alpha_0^+(k_3^+ - k_0^+)} \\ \mu_{est}^+ = \frac{f_1^+ \mu_1^+}{1+\beta_0^+(\mu_1^+ - \mu_0^+)} + \frac{f_2^+ \mu_2^+}{1+\beta_0^+(\mu_2^+ - \mu_0^+)} + \frac{f_3^+ \mu_3^+}{1+\beta_0^+(\mu_3^+ - \mu_0^+)} \end{cases} \quad (7.20)$$

2.3. Loi de comportement homogénéisé de l'électrode positive

Le tenseur d'élasticité estimé de l'électrode positive s'écrit

$$\underline{\underline{C}}_{est}^+(k_0^+, \mu_0^+) = 2\mu_{est}^+(k_0^+, \mu_0^+) \underline{\underline{J}} + 3k_{est}^+(k_0^+, \mu_0^+) \underline{\underline{K}} \quad (7.21)$$

En choisissant $(k_0^+, \mu_0^+) = (k_{AC}^+, \mu_{AC}^+) = (k_{hom}^+, \mu_{hom}^+)$, on trouvera pour cette estimation auto-cohérente l'équation du tenseur d'élasticité homogénéisé de l'électrode positive

$$\underline{\underline{C}}_{hom}^+ = 2\mu_{hom}^+ \underline{\underline{J}} + 3k_{hom}^+ \underline{\underline{K}} \quad (7.22)$$

En conclusion, la loi de comportement effectif de l'électrode positive dont les particules de la matière active subissent une déformation libre d'origine chimique s'écrit

$$\underline{\underline{\Sigma}}^+ = \underline{\underline{C}}_{hom}^+ : (\underline{\underline{E}}^+ - \underline{\underline{E}}_L^+) \quad (7.23)$$

3. Propriétés effectives de l'électrode négative

On considère une électrode négative constituée de graphite et de l'électrolyte. On néglige la présence des autres composants (liant, matière conductrice) vue leurs fractions volumiques faibles. Une couche SEI qui adhère au graphite augmente d'épaisseur au cours du cyclage. On s'intéresse à étudier le comportement mécanique

effectif de l'électrode négatif en présence du chargement macroscopique mécanique extérieur (pression sur la cellule) et des chargements électriques qui contribuent à la variation de la concentration du graphite et en tenant compte de la variation de l'épaisseur de la couche SEI. La solution se ramène à utiliser le problème d'inhomogénéité d'un matériau constitué d'une inclusion simple et d'une inclusion entourée d'une couche dans un milieu de référence subissant une déformation finie à l'infini égale à (figure 7.5)

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_0 = \underline{\underline{\varepsilon}}_0 \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{e}} \quad (7.24)$$

Avec $\underline{\underline{\varepsilon}}_0 \underline{\underline{1}}$ est partie sphérique du tenseur de déformation à l'infini et $\underline{\underline{e}}$ sa partie déviatorique.

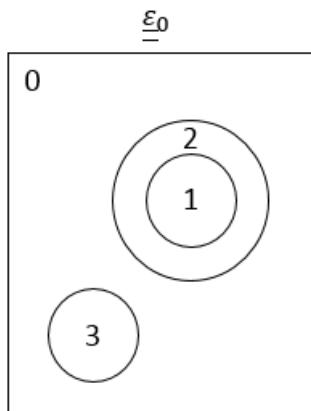


Figure 7.5: Electrode négative composée d'une inclusion de graphite (1) et une inclusion d'électrolyte (3) et une couche de SEI (2) qui encercle le graphite, le tout situé dans un milieu soumis à une déformation finie à l'infini

3.1. Dilatation libre effective de l'électrode négative

3.1.1. Dilatation libre effective de la particule

Soit une inclusion sphérique (1) de rayon R_1 entourée d'une couche (2) d'épaisseur $R_2 - R_1$ se trouvant dans un milieu de référence (0) soumis à une déformation finie à l'infini (Figure 7.6).

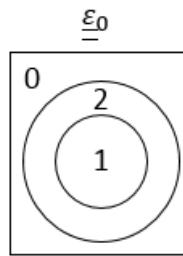


Figure 7.6: Particule de l'électrode négative composée de graphite (1) et d'une couche de SEI (2) dans un milieu à déformation finie à l'infini

L'inclusion (1) qui est composée de graphite se déforme à cause de la de/intercalation du lithium. Cette déformation microscopique d'origine chimique s'exprime par

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_{1,ch}^- = c_{1,av}^- \underline{\underline{\alpha}}_1^-, \quad \underline{\underline{\alpha}}_1^- = \frac{\Omega_1^-}{3} \underline{\underline{1}} \quad (7.25)$$

On suppose que la couche est non résistive à la diffusion du lithium. La déformation chimique au niveau de la couche (2) est nulle et on a

$$\underline{\underline{\alpha}}_2^- = 0 \quad (7.26)$$

Appliquons le théorème de Levin [132] pour le cas d'une particule isolée (bi matériau)

$$\underline{\underline{\alpha}}_{hom}^{part} = tr \left(\underline{\underline{\alpha}}_1^- \right) + \frac{\frac{1}{k_{hom}^{part}} - \left\langle \frac{1}{k} \right\rangle}{\frac{1}{k_2^-} - \frac{1}{k_1^-}} tr \left(\underline{\underline{\alpha}}_2^- - \underline{\underline{\alpha}}_1^- \right) \quad (7.27)$$

Par conséquent, le volume molaire partiel effectif de la particule liée à la déformation chimique de l'inclusion (1) s'écrit comme suit

$$\Omega_{hom}^{part} = \Omega_1^- \left(1 - \frac{\frac{1}{k_{hom}^{part}} - \left(\frac{f_1^{part}}{k_1^-} + \frac{f_2^{part}}{k_2^-} \right)}{\frac{1}{k_2^-} - \frac{1}{k_1^-}} \right) \quad (7.28)$$

Les fractions volumiques par rapport au volume total de la particule homogénéisée sont égales à

$$f_1^{part} = \frac{R_1^3}{R_2^3}, f_2^{part} = \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_2^3}, R_2 = e_{sei} + R_1 \quad (7.29)$$

3.1.2. Dilatation libre effective de l'électrode négative

Afin de déterminer le volume molaire partiel effectif de l'électrode négative, on considère deux types d'inclusion (figure 7.7) : la particule homogénéisée (*part*) dont la dilation libre effective se calcule à partir de la section précédente, ainsi que l'électrolyte (3).

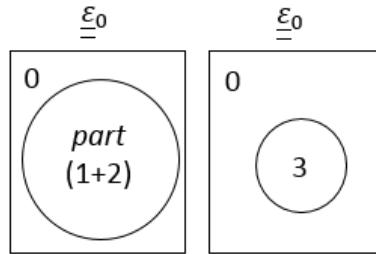


Figure 7.7: Inclusion homogénéisée de la particule de l'électrode négative (*part*) et inclusion en électrolyte (3) dans un milieu (0) soumis à une déformation finie à l'infini

Il s'agit d'un matériau biphasé constitué d'une particule négative homogénéisée et de l'électrolyte ne se déformant pas en présence du lithium. Appliquons le théorème de Levin, le volume molaire partiel effectif de l'électrode négative s'exprime en fonction de celui de la particule homogénéisée par

$$\Omega_{hom}^- = \Omega_{hom}^{part} \left(1 - \frac{\frac{1}{k_{hom}} - \left(\frac{(f_1^- + f_2^-)}{k_{hom}^{part}} + \frac{f_3^-}{k_3} \right)}{\frac{1}{k_3} - \frac{1}{k_{hom}^{part}}} \right) \quad (7.30)$$

Utilisons les équations 7.28 et 7.30, le volume molaire partiel homogénéisé de l'électrode négative est égale à

$$\Omega_{hom}^- = \Omega_1^- \left(1 - \frac{\frac{1}{k_{hom}^{part}} - \left(\frac{f_1^{part}}{k_1^-} + \frac{f_2^{part}}{k_2^-} \right)}{\frac{1}{k_2^-} - \frac{1}{k_1^-}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\frac{1}{k_{hom}^-} - \left(\frac{(f_1^- + f_2^-)}{k_{hom}^{part}} + \frac{f_3^-}{k_3} \right)}{\frac{1}{k_3} - \frac{1}{k_{hom}^{part}}} \right) \quad (7.31)$$

Finalement, la dilatation libre effective de l'électrode négative s'écrit comme suit

$$\underline{\underline{E}}_L^- = \frac{\Omega_{hom}^-}{3} c_{1,av} \underline{\underline{1}} \quad (7.32)$$

3.2. Modules effectifs de la particule négative

3.2.1. Module de compressibilité homogénéisé de la particule

On s'intéresse à déterminer le module de compressibilité effectif de la particule homogénéisée soumise à une compression à l'infini. Le déplacement radial et la contrainte radiale de chaque phase et du milieu de référence s'écrivent

$$\begin{cases} u_{r,0}(r) = A_0 r + \frac{B_0}{r^2} \\ u_{r,1}(r) = A_1 r + \frac{B_1}{r^2}, \\ u_{r,2}(r) = A_2 r + \frac{B_2}{r^2} \end{cases} \quad \begin{cases} \sigma_{rr,0}(r) = 3 k_0^- A_0 - \frac{4 \mu_0^- B_0}{r^2} \\ \sigma_{rr,1}(r) = 3 k_1^- A_1 - \frac{4 \mu_1^- B_1}{r^2} \\ \sigma_{rr,2}(r) = 3 k_2^- A_2 - \frac{4 \mu_2^- B_2}{r^2} \end{cases} \quad (7.33)$$

Le déplacement au centre de l'inclusion (1) est fini ($B_1 = 0$) et le déplacement à l'infini est égal à ε_0 ($A_0 = \varepsilon_0$). Par ailleurs, les conditions de continuité du déplacement et des contraintes vérifient

$$\begin{cases} u_{r,1}(R_1) = u_{r,2}(R_1) \\ \sigma_{rr,1}(R_1) = \sigma_{rr,2}(R_1) \end{cases} \quad \begin{cases} u_{r,2}(R_2) = u_{r,0}(R_2) \\ \sigma_{rr,2}(R_2) = \sigma_{rr,0}(R_2) \end{cases} \quad (7.34)$$

L'équation 7.34 se réécrit comme suit

$$[H_2(R_1)] \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix} = [H_1(R_1)] \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad [H_0(R_2)] \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ B_3 \end{bmatrix} = [H_2(R_2)] \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix} \quad (7.35)$$

Avec

$$[H_i(R_j)] = \begin{bmatrix} R_j & R_j^{-2} \\ 3 k_i^- & -4 \mu_i^- R_j^{-3} \end{bmatrix} \quad (7.36)$$

Le problème revient à trouver les $(F_{ij}, D_{ij}), \{i, j\} = \{1, 2\}$ qui vérifient le système suivant

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \end{bmatrix} = [H_2(R_1)]^{-1} [H_1(R_1)] \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ B_3 \end{bmatrix} = [H_0(R_2)]^{-1} [H_2(R_2)] [H_2(R_1)]^{-1} [H_1(R_1)] \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{12} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ 0 \end{bmatrix} \end{cases} \quad (7.37)$$

On montre que

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{11} = \frac{4\mu_2^- + 3k_1^-}{4\mu_2^- + 3k_2^-} \\ F_{21} = \frac{3R_1^3(k_2^- - k_1^-)}{4\mu_2^- + 3k_2^-} \\ D_{11} = \frac{(4\mu_0^- + 3k_2^-)(4\mu_2^- + 3k_1^-) + 12\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3(\mu_0^- - \mu_2^-)(k_2^- - k_1^-)}{(4\mu_0^- + 3k_0^-)(4\mu_2^- + 3k_2^-)} \\ D_{21} = \frac{3R_2^3(k_0^- - k_2^-)(4\mu_2^- + 3k_1^-) + 4R_1^3(\mu_0^- - \mu_2^-)(4\mu_2^- + 3k_0^-)}{(4\mu_0^- + 3k_0^-)(4\mu_2^- + 3k_2^-)} \end{array} \right. \quad (7.38)$$

On en déduit les inconnus dans les expressions des déplacements et des contraintes

$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = \frac{\varepsilon_0}{D_{11}} \\ B_0 = \frac{D_{21}}{D_{11}}\varepsilon_0 \\ A_2 = \frac{F_{11}}{D_{11}}\varepsilon_0 \\ B_2 = \frac{F_3}{D_{11}}\varepsilon_0 \end{array} \right. \quad (7.39)$$

Pour calculer la moyenne de la déformation et des contraintes dans la particule, on utilise les équations (38) et (41) de [127]

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle}_{part} = 3 \left(1 + \frac{B_0}{A_0 R_2^3} \right) \varepsilon_0 = 3 \left(1 + \frac{D_{21}}{D_{11} R_2^3} \right) \varepsilon_0 \\ \overline{\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle}_{part} = 3 k_0^- \left(1 - \frac{4\mu_0^- B_0}{3k_0^- A_0 R_2^3} \right) \varepsilon_0 = 3 k_0^- \left(1 - \frac{4\mu_0^- D_{21}}{3k_0^- R_2^3 D_{11}} \right) \varepsilon_0 \end{array} \right. \quad (7.40)$$

Le module de compressibilité estimé de la particule est égal à

$$k_{est}^{part} = \frac{\overline{\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle}_{part}}{3 \overline{\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle}_{part}} = \frac{k_0^- \left(1 - \frac{4\mu_0^- D_{21}}{3k_0^- R_2^3 D_{11}} \right)}{3 \left(1 + \frac{D_{21}}{D_{11} R_2^3} \right)} \quad (7.41)$$

3.2.2. Module de cisaillement homogénéisé de la particule

Le champ de déplacement en cisaillement simple de chaque phase a la forme suivante [127]

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{r,i}(r) = U_{r,i}(r) \sin^2 \theta \cos 2\phi \\ u_{\theta,i}(r) = U_{\theta,i}(r) \sin \theta \cos \theta \cos 2\phi \\ u_{\phi,i}(r) = U_{\phi,i}(r) \sin \theta \sin 2\phi \end{array} \right. \quad (7.42)$$

Avec $U_{r,i}, U_{\theta,i}, U_{\phi,i}$ sont fonction seulement de la cordonnée radiale r et ont pour expressions

$$\begin{cases} U_{r,i}(r) = A_i r - \frac{6\nu_i^- r^3}{1-2\nu_i^-} B_i + \frac{3}{r^4} C_i + \frac{5-4\nu_i^-}{(1-2\nu_i^-)r^2} D_i \\ U_{\theta,i}(r) = A_i r - \frac{(7-4\nu_i^-)r^3}{1-2\nu_i^-} B_i - \frac{2}{r^4} C_i + \frac{2}{r^2} D_i \\ U_{\phi,i}(r) = -U_{\theta,i}(r) \end{cases} \quad (7.43)$$

Les composants du tenseur des contraintes sont égaux à [128]

$$\begin{cases} \sigma_{rr,i}(r) = 2 \mu_i^- \left(A_i + \frac{3\nu_i^- r^2}{1-2\nu_i^-} B_i - \frac{12}{r^5} C_i - \frac{2(5-\nu_i^-)}{(1-2\nu_i^-)r^3} D_i \right) \sin^2 \theta \cos 2\phi \\ \sigma_{r\theta,i}(r) = 2 \mu_i^- \left(A_i - \frac{(7+2\nu_i^-)r^2}{1-2\nu_i^-} B_i + \frac{8}{r^5} C_i + \frac{2(1+\nu_i^-)}{(1-2\nu_i^-)r^3} D_i \right) \sin \theta \cos \theta \cos 2\phi \\ \sigma_{r\phi,i}(r) = -2 \mu_i^- \left(A_i - \frac{(7+2\nu_i^-)r^2}{1-2\nu_i^-} B_i + \frac{8}{r^5} C_i + \frac{2(1+\nu_i^-)}{(1-2\nu_i^-)r^3} D_i \right) \sin \theta \sin 2\phi \end{cases} \quad (7.44)$$

Le coefficient C_1 et D_1 sont nuls (déplacement fini au centre de l'inclusion) et A_0 est déterminé par les conditions aux limites à l'infini soit $A_0 = e_0$.

Les conditions d'interface à $r = R_i$ avec $i = 1, 2$ nécessite la continuité de $u_{r,i}, u_\theta, u_\phi, \sigma_{rr}, \sigma_{r\theta}, \sigma_{r\phi}$ mais seulement quatre de ces équations sont indépendantes. Elles s'écrivent

$$[L_2(R_1)] \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \\ C_2 \\ D_2 \end{bmatrix} = [L_1(R_1)] \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \\ C_1 \\ D_1 \end{bmatrix}, [L_2(R_2)] \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \\ C_2 \\ D_2 \end{bmatrix} = [L_0(R_2)] \begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \\ C_0 \\ D_0 \end{bmatrix} \quad (7.45)$$

Avec

$$[L_i(R_j)] = \begin{bmatrix} R_j & -\frac{6\nu_i^- R_j^3}{1-2\nu_i^-} & \frac{3}{R_j^4} & \frac{5-4\nu_i^-}{(1-2\nu_i^-)R_j^2} \\ R_j & -\frac{(7-4\nu_i^-)R_j^3}{1-2\nu_i^-} & -\frac{2}{R_j^4} & \frac{2}{R_j^2} \\ \mu_i^- & \frac{3\nu_i^- \mu_i^- R_j^2}{1-2\nu_i^-} & -\frac{12\mu_i^-}{R_j^5} & \frac{(2\nu_i^- - 10)\mu_i^-}{(1-2\nu_i^-)R_j^2} \\ \mu_i^- & -\frac{(7+2\nu_i^-)\mu_i^- R_j^2}{1-2\nu_i^-} & \frac{8\mu_i^-}{R_j^5} & \frac{2(1+\nu_i^-)\mu_i^-}{(1-2\nu_i^-)R_j^3} \end{bmatrix} \quad (7.46)$$

La condition de continuité aux interfaces devient

$$\begin{bmatrix} e_0 \\ 0 \\ C_0 \\ D_0 \end{bmatrix} = [L_0(R_2)]^{-1} [L_2(R_2)] [L_2(R_1)]^{-1} [L_1(R_1)] \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.47)$$

On montre que les moyennes de la déformation et des contraintes dans la particule suite à un cisaillement à l'infini sont égales à (équations (39) et (40) de [127])

$$\begin{cases} \overline{e_{part}} = \left(1 + \frac{4}{5} \frac{4 - 5\nu_0^-}{1 - 2\nu_0^-} \frac{D_0}{A_0 R_2^3}\right) e_0 \\ \overline{s_{part}} = 2\mu_0^- \left(1 - \frac{2}{5} \frac{7 - 5\nu_0^-}{1 - 2\nu_0^-} \frac{D_0}{A_0 R_2^3}\right) e_0 \end{cases} \quad (7.48)$$

Donc il suffit de déterminer D_0 pour résoudre

$$\mu_{est}^{part} = \frac{\overline{s_{part}}}{2 \overline{e_{part}}} \quad (7.49)$$

3.3. Propriétés effectives de l'électrode négative

3.3.1. Module de compressibilité effectif de l'électrode négative

L'électrode négative est composée de la particule négative homogénéisée et de l'électrolyte. Elle peut être considérée donc comme un bi matériau. Appliquons le résultat du problème de l'inhomogénéité (annexe D), le module de compressibilité effectif de l'électrode négative est égal à

$$k_{est}^- = \frac{\frac{(f_1^- + f_2^-)k_{hom}^{part}}{1 + \alpha_0^-(k_{hom}^{part} - k_0^-)} + \frac{f_3^- k_3}{1 + \alpha_0^-(k_3 - k_0^-)}}{\frac{(f_1^- + f_2^-)}{1 + \alpha_0^-(k_{hom}^{part} - k_0^-)} + \frac{f_3^-}{1 + \alpha_0^-(k_3 - k_0^-)}} \quad (7.50)$$

3.3.2. Module de cisaillement effectif de l'électrode négative

3.3.2.1. Déformation et contrainte moyennes de cisaillement d'une inclusion

Soit une inclusion de type électrolyte (3) soumise un cisaillement simple à l'infini. Le champ de déplacement a la même forme que l'équation 7.42 et les conditions aux limites vérifient

$$[L_0(R)] \begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \\ C_0 \\ D_0 \end{bmatrix} = [L_3(R)] \begin{bmatrix} A_3 \\ B_3 \\ C_3 \\ D_3 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} A_0 \\ B_0 \\ C_0 \\ D_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_0 \\ 0 \\ C_0 \\ D_0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} A_3 \\ B_3 \\ C_3 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_3 \\ B_3 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.51)$$

Avec

$$[L_i(R)] = \begin{bmatrix} R & -\frac{6\nu_i^- R^3}{1-2\nu_i^-} & \frac{3}{R^4} & \frac{5-4\nu_i^-}{(1-2\nu_i^-)R^2} \\ R & -\frac{(7-4\nu_i^-)R^3}{1-2\nu_i^-} & -\frac{2}{R^4} & \frac{2}{R_j^2} \\ \mu_i^- & \frac{3\nu_i^- \mu_i^- R^2}{1-2\nu_i^-} & -\frac{12\mu_i^-}{R^5} & \frac{(2\nu_i^- - 10)\mu_i^-}{(1-2\nu_i^-)R^2} \\ \mu_i^- & -\frac{(7+2\nu_i^-)\mu_i^- R^2}{1-2\nu_i^-} & \frac{8\mu_i^-}{R^5} & \frac{2(1+\nu_i^-)\mu_i^-}{(1-2\nu_i^-)R^3} \end{bmatrix} \quad (7.52)$$

Le problème à résoudre est le suivant

$$\begin{bmatrix} e_0 \\ 0 \\ C_0 \\ D_0 \end{bmatrix} = [L_0(R)]^{-1} [L_3(R)] \begin{bmatrix} A_3 \\ B_3 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7.53)$$

Tout calcul fait, on trouve

$$\begin{cases} A_3 = \frac{5(4\mu_0^- + 3k_0^-)\mu_0^-}{9k_0^-\mu_0^- + 6k_0^-\mu_3^- + 8(\mu_0^-)^2 + 12\mu_3^-\mu_0^-} e_0 \\ B_{3c3} = 0 \\ C_0 = -\frac{R^5(-\mu_3^- + \mu_0^-)(\mu_0^- + 3k_0^-)}{9k_0^-\mu_0^- + 6k_0^-\mu_3^- + 8(\mu_0^-)^2 + 12\mu_3^-\mu_0^-} e_0 \\ D_0 = \frac{5R^3\mu_0^-(-\mu_3^- + \mu_0^-)}{9k_0^-\mu_0^- + 6k_0^-\mu_3^- + 8(\mu_0^-)^2 + 12\mu_3^-\mu_0^-} e_0 \end{cases} \quad (7.54)$$

Appliquons les équations (39) et (40) de [127], la déformation moyenne et les contraintes moyennes dues à un cisaillement simple de l'électrode dans l'électrode négative s'écrivent

$$\begin{cases} \bar{e}_3^- = \frac{5\mu_0^-(4\mu_0^- + 3k_0^-)}{9k_0^-\mu_0^- + 6k_0^-\mu_3^- + 8(\mu_0^-)^2 + 12\mu_3^-\mu_0^-} e_0 \\ \bar{s}_3^- = 2\mu_0^- \left(\frac{5\mu_0^-(4\mu_0^- + 3k_0^-)}{9k_0^-\mu_0^- + 6k_0^-\mu_3^- + 8(\mu_0^-)^2 + 12\mu_3^-\mu_0^-} \right) e_0 \end{cases} \quad (7.55)$$

3.3.2.2. Module de cisaillement effectif de l'électrode négative

La déformation moyenne et la contrainte moyenne dans l'électrode négative sont égales à

$$\begin{cases} \langle \bar{e} \rangle_- = (f_1^- + f_2^-) \bar{e}_{part}^- + f_3^- \bar{e}_3^- \\ \langle \bar{s} \rangle_- = (f_1^- + f_2^-) \bar{s}_{part}^- + f_3^- \bar{s}_3^- \end{cases} \quad (7.56)$$

On en déduit le module de cisaillement estimé de l'électrode négative

$$\mu_{est}^- = \frac{\langle \bar{s} \rangle_-}{2 \langle \bar{e} \rangle_-} \quad (7.57)$$

3.4. Loi de comportement homogénéisé de l'électrode négative

D'après ce qui précède, le tenseur d'élasticité estimé de l'électrode négative s'exprime par

$$\underline{\underline{\underline{C}}}_{est}^-(k_0^-, \mu_0^-) = 2\underline{\underline{\mu}}_{est}^-(k_0^-, \mu_0^-)J + 3\underline{\underline{k}}_{est}^-(k_0^-, \mu_0^-)K \quad (7.58)$$

En choisissant $(k_0^-, \mu_0^-) = (k_{AC}^-, \mu_{AC}^-) = (k_{hom}^-, \mu_{hom}^-)$, on trouvera pour cette estimation auto-cohérente l'équation du tenseur d'élasticité homogénéisée de l'électrode négative

$$\underline{\underline{\underline{C}}}_{hom}^- = 2\underline{\underline{\mu}}_{hom}^-J + 3\underline{\underline{k}}_{hom}^-K \quad (7.59)$$

La loi de comportement effectif de l'électrode négative dont les particules de la matière active subissent une déformation libre d'origine chimique s'écrit

$$\underline{\underline{\Sigma}}^- = \underline{\underline{\underline{C}}}_{hom}^- : (\underline{\underline{\underline{E}}}^- - \underline{\underline{\underline{E}}}_L^-) \quad (7.60)$$

4. Propriétés effectives d'une cellule électrochimique

On a établi précédemment que

$$\begin{cases} \underline{\underline{\Sigma}}^+ = \underline{\underline{\underline{C}}}_{hom}^+ : (\underline{\underline{\underline{E}}}^+ - \underline{\underline{\underline{E}}}_L^+) \\ \underline{\underline{\Sigma}}^- = \underline{\underline{\underline{C}}}_{hom}^- : (\underline{\underline{\underline{E}}}^- - \underline{\underline{\underline{E}}}_L^-) \end{cases} \quad (7.61)$$

On suppose que le séparateur et les collecteurs sont des matériaux élastiques dont la loi de comportement s'exprime par

$$\begin{cases} \underline{\underline{\Sigma}}_{sep}^{sep} = \underline{\underline{\underline{C}}}_{sep}^{sep} : \underline{\underline{\underline{E}}}_{sep}^{sep} \\ \underline{\underline{\Sigma}}_{col+}^{col+} = \underline{\underline{\underline{C}}}_{col+}^{col+} : \underline{\underline{\underline{E}}}_{col+}^{col+} \\ \underline{\underline{\Sigma}}_{col-}^{col-} = \underline{\underline{\underline{C}}}_{col-}^{col-} : \underline{\underline{\underline{E}}}_{col-}^{col-} \end{cases} \quad (7.62)$$

L'objectif de cette section est de calculer la variation de l'épaisseur de la cellule due à la variation de la concentration du lithium dans les particules des électrodes et connaissant le chargement mécanique extérieur sur la cellule. On suppose qu'il n'y a pas de variation de la section de la cellule. Seulement l'épaisseur peut varier (figure 7.8).

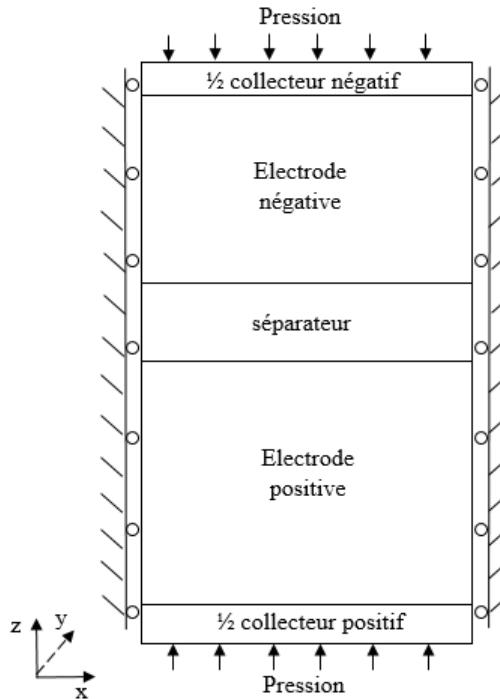


Figure 7.8: Schéma de la composition et des conditions aux limites mécaniques de la cellule électrochimique

Etant donné que les électrodes, les collecteurs et le séparateur sont associés en série, tous les composants subissent la même contrainte qui est égale à la pression appliquée sur la cellule. Soit

$$\Sigma = \Sigma_{zz}^+ = \Sigma_{zz}^- = \Sigma_{zz}^{sep} = \Sigma_{zz}^{col-} = \Sigma_{zz}^{col+} \quad (7.63)$$

La déformation totale de chaque couche dans la direction z se calcule comme suit

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{zz}^+ = \frac{\Sigma}{E_{hom}^+} + E_{L,zz}^+ \\ E_{zz}^- = \frac{\Sigma}{E_{hom}^-} + E_{L,zz}^- \\ E_{zz}^{sep} = \frac{\Sigma}{E^{sep}} \\ E_{zz}^{col-} = \frac{\Sigma}{E^{col-}} \\ E_{zz}^{col+} = \frac{\Sigma}{E^{col+}} \end{array} \right. \quad (7.64)$$

La variation totale de l'épaisseur de la cellule électrochimique est égale à

$$\begin{aligned} e_{zz}^{cell} = & L_{pos} E_{zz}^+ + L_{neg} E_{zz}^- + L_{sep} E_{zz}^{sep} + \frac{1}{2} L_{col-} E_{zz}^{col-} \\ & + \frac{1}{2} L_{col+} E_{zz}^{col+} \end{aligned} \quad (7.65)$$

4.1. Cas de fractions volumiques constantes

Une première approximation est de supposer que le volume de l'électrolyte dans chaque électrode est invariant. En plus, étant donné qu'on travaille sous l'hypothèse de petites perturbations, on suppose également que les fractions volumiques de la matière active ne changent pas dues aux déformations d'origine mécanique et chimique. Par conséquent, les fractions volumiques des matériaux de la matière active et de l'électrolyte ne changent pas pour tout type de chargement sauf pour l'électrode négative à cause de la croissance de la couche SEI.

Le schéma de résolution de la variation de l'épaisseur d'une cellule électrochimique dans ce cas est le suivant

Choisir $\Sigma, f_{10}^+, f_{20}^+, f_{30}^+, f_{10}^-, f_{20}^-, f_{30}^-$
Calculer k_{hom}^+ et μ_{hom}^+
Pour chaque incrément de temps (charge/décharge/cyclage)
Actualiser $e_{sei}(t), c_{1,av}^+(t), c_{2,av}^+(t), c_{3,av}^-(t)$
Actualiser f_1^-, f_2^-, f_3^-
Calculer k_{hom}^{part} et μ_{hom}^{part}
Calculer k_{hom}^- et μ_{hom}^-
Calculer \underline{E}_L^+ et \underline{E}_L^-
Calculer la variation de l'épaisseur $e_{zz}^{cell}(t)$

4.2. Cas de fractions volumiques variables

Une deuxième approximation consiste à supposer que la pression de l'électrolyte est équilibrée de part et d'autre des électrodes. Ceci suppose l'existence d'un flux de matière de l'électrolyte entre les deux électrodes. La variation du volume de l'électrolyte dans chaque électrode ainsi que la croissance de la couche SEI contribuent à la variation des fractions volumiques des composants des électrodes durant le fonctionnement de la cellule.

L'électrolyte peut passer d'une électrode à l'autre, la fraction volumique de l'électrolyte dans chaque électrode est déterminée par les deux conditions suivantes :

- Condition 1 : Le volume total de l'électrolyte dans les deux électrodes est constant dans toutes les conditions ;
- Condition 2 : La pression de l'électrolyte est équilibrée de part et d'autre des deux électrodes.

Soit ω_e la quantité de l'électrolyte entrée/sortie de chaque électrode. Elle peut être donc positive ou négative. Et soit V_{sei} le volume de la couche SEI ajoutée dans l'électrode négative. Par conséquent, la première condition s'exprime par

$$\begin{cases} V_{10}^+ + V_{20}^+ + V_{30}^+ = V_0^+ + \omega_e \\ V^+ = V_0^+ + \omega_e \\ V_3^+ = V_{30}^+ + \omega_e \end{cases}, \begin{cases} V_{10}^- + V_{20}^- + V_{30}^- = V_0^- - \omega_e + V_{sei} \\ V^- = V_0^- - \omega_e + V_{sei} \\ V_2^- = V_{20}^- + V_{sei} \\ V_3^- = V_{30}^- - \omega_e \end{cases} \quad (7.66)$$

Les fractions volumiques s'expriment dans chaque électrode par :

$$\begin{cases} f_1^+ = \frac{V_{10}^+}{V_0^+ + \omega_e} \\ f_2^+ = \frac{V_{20}^+}{V_0^+ + \omega_e} \\ f_3^+ = \frac{V_{30}^+ + \omega_e}{V_0^+ + \omega_e} \end{cases}, \begin{cases} f_1^- = \frac{V_{10}^-}{V_0^- - \omega_e + V_{sei}} \\ f_2^- = \frac{V_{20}^- + V_{sei}}{V_0^- - \omega_e + V_{sei}} \\ f_3^- = \frac{V_{30}^- - \omega_e + V_{sei}}{V_0^- - \omega_e + V_{sei}} \end{cases} \quad (7.67)$$

On pose

$$\alpha = \frac{\omega_e}{V_0^+}, \gamma = \frac{V_0^+}{V_0}, \varphi = \frac{V_{sei}}{V_0^-} \quad (7.68)$$

Le système d'équation précédent se réduit à

$$\begin{cases} f_1^+ = \frac{f_{10}^+}{1+\alpha} \\ f_2^+ = \frac{f_{20}^+}{1+\alpha} \\ f_3^+ = \frac{f_{30}^+ + \alpha}{1+\alpha} \end{cases}, \begin{cases} f_1^- = \frac{f_{10}^-}{1-\gamma\alpha+\varphi} \\ f_2^- = \frac{f_{20}^- + \varphi}{1-\gamma\alpha+\varphi} \\ f_3^- = \frac{f_{30}^- - \gamma\alpha + \varphi}{1-\gamma\alpha+\varphi} \end{cases} \quad (7.69)$$

Ce système d'équation représente l'évolution de fractions volumiques suite à l'échange de l'électrolyte entre les deux électrodes et à la croissance de la couche SEI. Pour une épaisseur de la couche SEI donnée, le système est complètement résolu par la détermination de la quantité de l'électrolyte échangée (α) par le biais de la deuxième condition.

D'après le problème de l'inhomogénéité (Annexe D), la déformation d'une inclusion soumise à une déformation finie à l'infini s'exprime par

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_I = \left[\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\mathbb{R}}:} \left(\underline{\underline{C}} - \underline{\underline{C}}_0 \right) \right]^{-1} : \left(\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\mathbb{R}}:} \left(\underline{\underline{C}} - \underline{\underline{C}}_0 \right) \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{E}} \quad (7.70)$$

La déformation volumique de la phase électrolytique dans chaque électrode est égale à

$$\begin{aligned} tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_3^+) &= [1 + \alpha_0^+(k_3 - k_0^+)]^{-1} \left[\frac{f_1^+}{1 + \alpha_0^+(k_1^+ - k_0^+)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{f_2^+}{1 + \alpha_0^+(k_2^+ - k_0^+)} + \frac{f_3^+}{1 + \alpha_0^+(k_3 - k_0^+)} \right]^{-1} tr(\underline{\underline{E}}^+) \end{aligned} \quad (7.71)$$

Et

$$\begin{aligned} tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_3^-) &= [1 + \alpha_0^-(k_3 - k_0^-)]^{-1} \left[\frac{f_1^- + f_2^-}{1 + \alpha_0^-(k_{hom}^{part} - k_0^-)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{f_3^-}{1 + \alpha_0^-(k_3 - k_0^-)} \right]^{-1} tr(\underline{\underline{E}}^-) \end{aligned} \quad (7.72)$$

Les déformations homogènes des deux électrodes s'expriment en fonction du chargement mécanique macroscopique et de la dilatation libre comme suit

$$tr(\underline{\underline{E}}^+) = \frac{tr(\underline{\Sigma})}{3k_{hom}^+} + tr(\underline{\underline{E}}_L^+), \quad tr(\underline{\underline{E}}^-) = \frac{tr(\underline{\Sigma})}{3k_{hom}^-} + tr(\underline{\underline{E}}_L^-) \quad (7.73)$$

En absence de dilatation libre de la phase électrolytique, la pression hydrostatique de l'électrolyte dans l'électrode positive et l'électrode négative sont égales à

$$\begin{cases} \sigma_{3H}^+ = \frac{tr(\underline{\underline{\sigma}}_3^+)}{3} = k_3 tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_3^+) \\ \sigma_{3H}^- = \frac{tr(\underline{\underline{\sigma}}_3^-)}{3} = k_3 tr(\underline{\underline{\varepsilon}}_3^-) \end{cases} \quad (7.74)$$

$k_{hom}^+, \alpha_0^+, \underline{\underline{E}}_L^+$ (respectivement $k_{hom}^-, \alpha_0^-, \underline{\underline{E}}_L^-$) dépendent de f_1^+, f_2^+, f_3^+ (respectivement de f_1^-, f_2^-, f_3^-) et donc dépendent de α . α se détermine par la résolution de

$$\sigma_{3H}^+ = \sigma_{3H}^- \quad (7.75)$$

Le schéma de résolution de la variation de l'épaisseur d'une cellule électrochimique dans ce cas est le suivant

Choisir $\Sigma, f_{10}^+, f_{20}^+, f_{30}^+, f_{10}^-, f_{20}^-, f_{30}^-$
Pour chaque incrément de temps (charge/décharge/cyclage)
Actualiser $e_{sei}(t), c_{1,av}^+(t), c_{2,av}^+(t), c_{1,av}^-(t)$
Résoudre α
Actualiser $f_1^+, f_2^+, f_3^+, f_1^-, f_2^-, f_3^-$
Calculer k_{hom}^+ et μ_{hom}^+
Calculer k_{hom}^{part} et μ_{hom}^{part}
Calculer k_{hom}^- et μ_{hom}^-
Calculer la dilatation libre $\underline{\underline{E}}_L^+$ et $\underline{\underline{E}}_L^-$
Calculer la variation de l'épaisseur $e_{zz}^{cell}(t)$

5. Résultats et discussion

Le calcul du gonflement de la cellule est fondé sur le schéma du chapitre 6. Pour cela, on néglige la variation de la section de la cellule, et on suppose que toute la variation de son volume se manifeste suivant son épaisseur. En effet, on suppose que les électrodes ne peuvent pas se déformer dans les deux autres directions étant donné qu'elles sont adhérées aux collecteurs. La variation totale de l'épaisseur de la cellule Pouch est la somme de la variation de l'épaisseur d'une cellule électrochimique multipliée par leur nombre (NCE) et la variation de l'épaisseur des composants passifs (ne participent pas au fonctionnement de la batterie) due à l'action mécanique de la force extérieure.

$$\begin{aligned} e_{zz}^{Pouch} = & NCE e_{zz}^{cell} + 2 L_{sep} E_{zz}^{sep} + L_{col-} E_{zz}^{col-} + L_{col+} E_{zz}^{col+} \\ & + 2 L_{neg} (E_{zz}^- - E_{L,zz}^-) \end{aligned} \quad (7.76)$$

Vu la complexité de la résolution de l'équation de l'équilibre de la pression de l'électrolyte dans les deux électrodes (Eq.7.5), on se limite au cas de fractions volumiques constantes : seulement les fractions volumiques des matériaux constitutifs de l'électrode négative varient à cause de la formation et la croissance de la couche SEI.

5.1. Essai de décharge

Les profils des concentrations, issus du modèle multi-phérique local développé dans le chapitre 3, sont utilisés pour prédire la variation de l'épaisseur de la cellule Pouch pendant la décharge (figure 7.9). L'allure de la courbe correspond aux résultats expérimentaux illustrés dans la figure 6.5: au début de la décharge, la variation est maximale, puis elle diminue jusqu'à la fin de la décharge avec un palier à mi-période de la décharge. Cependant, un écart de l'ordre de 1.5-2 entre les valeurs numériques du modèle issu de l'homogénéisation et le modèle développé et validé dans le chapitre précédent. Cet écart est dû à l'approximation faite qui consiste à considérer la cellule comme un modèle rhéologique en série composé de couches de sections constantes et dont la déformation volumique se manifeste suivant leurs épaisseurs. En réalité, les conditions aux limites (contact électrode-collecteur par exemple) sont la cause de l'apparition des contraintes internes dans les directions x et y qui participent à la minimisation de la variation volumique calculée en absence de ces conditions. Il faudrait injecter le modèle de gonflement dans un code d'éléments finis et ainsi prendre en compte la géométrie complète (en trois dimensions) de la cellule Pouch.

En outre, le chargement mécanique appliqué sur une vraie cellule Pouch dans un pack batterie est de l'ordre 30-500daN. Les résultats numériques dans la figure 7.9 montrent que cette force a un effet négligeable sur la variation de l'épaisseur : l'effet est purement mécanique due à l'élasticité de la cellule. Cependant ce modèle étant faiblement couplé avec le modèle multi-phérique de la particule (chapitre 3), dans le sens où les conditions aux limites mécaniques macroscopiques ne sont pas prises en compte dans ce dernier, il ne permet pas de quantifier l'effet de la force extérieure sur le profil de la concentration et par conséquent sur la déformation due à l'échange d'ions entre les particules et l'électrolyte.

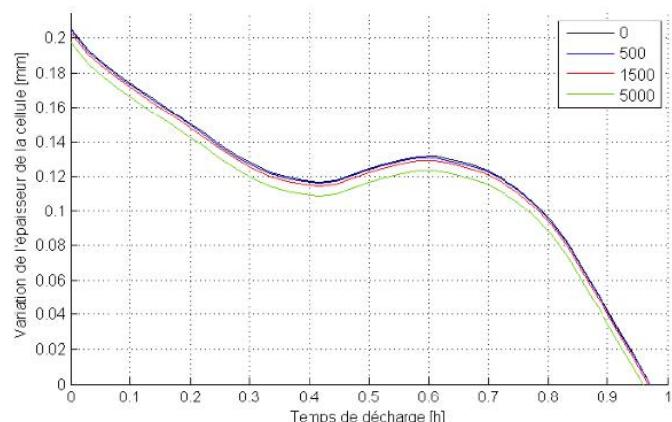


Figure 7.9: Variation de l'épaisseur de la cellule Pouch pendant une décharge pour différentes valeurs de force de compression (en daN).

5.2. Essai de cyclage

La figure 7.10 montre les résultats numériques de la variation de l'épaisseur d'une cellule Pouch en cyclage. Le gonflement se voit sur deux formes: (i) une déformation cyclique due à l'échange des ions entre l'électrolyte et les particules avec une diminution de l'amplitude en fonction du nombre des cycles (cette diminution est due à la perte irréversible des ions), (ii) une déformation irréversible croissante de l'épaisseur due à la formation SEI. Le volume de la SEI formée est considéré dans le code de calcul à travers la déformation inélastique effective de l'électrode négative \underline{E}_{inel}^- qui est calculée comme suit

$$tr(\underline{E}_{inel}^-) = tr(\underline{\underline{E}}^-) + \frac{V_{sei}}{V^-} \quad (7.77)$$

Avec

$$V_{sei} = \frac{V_0^-}{R_{p,n}^3} \left((R_{p,n} + e_{sei})^3 - R_{p,n}^3 \right) \quad (7.78)$$

Comme dans le cas d'une décharge, le chargement mécanique sur la cellule a seulement un effet mécanique statique sur l'épaisseur de la cellule, son effet sur la déformation qui est due à la formation de la couche SEI n'est pas considéré dans ce modèle. Afin de le prendre en compte, une localisation de contrainte (annexe D) est nécessaire pour évaluer les contraintes internes supplémentaires au niveau de la couche SEI et qui sont dues à la présence des forces macroscopiques sur la cellule Pouch.

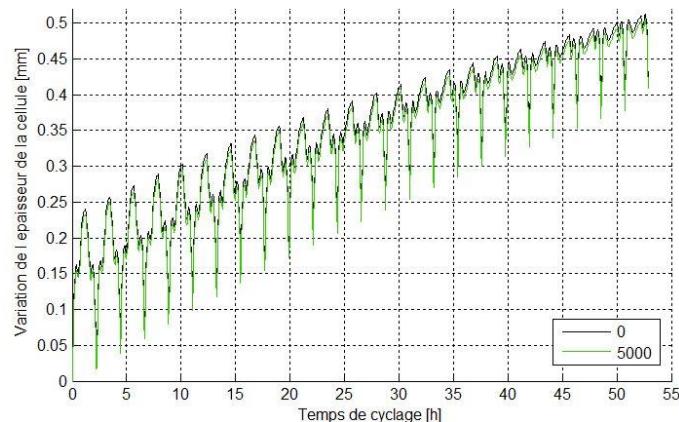


Figure 7.10: Variation de l'épaisseur d'une cellule Pouch en cyclage pour différentes valeurs de force de compression

6. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, une méthode multi-échelle a été élaborée afin d'évaluer numériquement la variation de l'épaisseur d'une cellule Pouch. Toutefois, la méthode reste valable pour toute type de cellule ayant les mêmes propriétés matériau que la cellule Pouch utilisée pour la validation expérimentale, même pour les cellules cylindriques et prismatiques à savoir : une électrode composite de deux matériaux actifs et une électrode composée d'un seul type de matériau actif permettant ou non de considérer la croissance de la couche SEI. Le modèle est multi-physics étant donné qu'il est alimenté par le modèle de charge/décharge développé dans le chapitre 3 et/ou

par le modèle de cyclage développé dans le chapitre 5. Il pourrait être utilisé avec n'importe quelle condition de test électrochimique connaissant les profils de variation des concentrations moyennes des particules de la matière active et connaissant l'évolution de l'épaisseur de la couche SEI.

Une approximation importante dans ce chapitre était de supposer que la section de la cellule ne varie pas pendant le fonctionnement de la cellule. Cela a permis de considérer le gonflement de la cellule comme un phénomène unidimensionnel. Cependant, on pourrait évaluer la distribution de la déformation dans toute la cellule en injectant ce modèle dans un modèle éléments finis de la cellule Pouch.

Pour conclure, le modèle de prédiction de la variation volumique des cellules lithium ion à partir de la connaissance du comportement mécanique d'une cellule permet d'optimiser la conception des modules des batteries en termes de densité massique d'énergie, en termes des matériaux choisis pour assurer la tenue mécanique du module de batterie et en termes de sécurité. Un modèle global fortement couplé qui rassemble tous les modèles développés dans les chapitres 2, 3, 5 et 7 sera l'objectif d'un travail futur.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons mis au point un modèle permettant de comprendre les phénomènes multi-physiques se produisant dans les batteries lithium-ion et ainsi de prédire leur gonflement pendant un cycle de charge/décharge et pendant le cyclage.

Afin de comprendre les phénomènes électrochimiques responsables du gonflement des batteries lithium-ion pendant un cycle de charge et de décharge, le modèle de l'électrode poreuse développé par Newman est mis en œuvre dans le chapitre 2 pour simuler les performances d'une cellule Pouch durant un cycle. Ce modèle est validé par des essais à 25°C et à des régimes de décharge de C/10, 1C et 2C et ce afin de reproduire l'évolution de la tension de la cellule pendant la décharge.

La connaissance du profil du courant à l'interface électrolyte-particule, injecté dans un modèle multi-physique développé dans le chapitre 3, a permis d'analyser la réponse thermomécanique et électrochimique d'une particule de l'électrode lors de l'intercalation et la dé-intercalation du lithium pendant un cycle de charge/décharge. Le modèle s'inscrit dans le cadre de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles et traite les particules comme des systèmes isolés. Les résultats ainsi obtenus permettent une meilleure compréhension des phénomènes locaux multi-physiques se produisant au niveau des particules des électrodes.

Nous avons ensuite développé une approche numérique décrivant, à l'échelle locale, le gonflement d'une cellule pendant le cyclage. Dans cet objectif, nous avons utilisé dans le chapitre 4 un modèle de vieillissement cyclique de la batterie. Par ailleurs, une approche plus robuste prenant en compte l'endommagement de la couche SEI au cours du temps est développée dans le chapitre 5. Dans ce chapitre, nous avons supposé que la baisse de la capacité de la batterie est uniquement due au développement de la couche SEI formée suite aux réactions de réduction de l'électrolyte. Le taux des réactions est lié à la porosité de la couche SEI qui est fonction de son état mécanique endommagé. Le modèle a été validé par des expériences de cyclage à 45°C en reproduisant la baisse de la capacité.

A ce stade des travaux, nous disposons de modèles numériques validés par des essais expérimentaux permettant de décrire à l'échelle locale (i) la variation du volume des particules lors de l'insertion et l'extraction du lithium, et (ii) la croissance de la couche SEI. En nous appuyant sur ces deux phénomènes, nous avons calculé la variation de l'épaisseur d'une cellule Pouch pendant le cyclage. Un modèle fondé sur la conservation des variations de volume entre l'échelle locale et l'échelle macroscopique est développé dans le chapitre 6 afin de prédire le gonflement de la cellule pendant un cycle de charge/décharge. Les résultats numériques sont en adéquation avec les

résultats expérimentaux de la variation de l'épaisseur de la cellule pendant un cycle de charge/décharge. Cependant, le modèle ne permet pas de tenir compte de la force extérieure appliquée à la cellule et n'est valable que pendant un seul cycle de charge/décharge.

Dans le chapitre 7, un modèle analytique fondé sur la théorie de l'homogénéisation est mis en place et permet de calculer les propriétés mécaniques effectives de la cellule Pouch homogénéisée et de prédire son gonflement. Ce modèle est validé par les essais expérimentaux de charge/décharge et de cyclage. Il est valable pour tout type de cellule ayant une électrode composée de deux matériaux actifs et une autre électrode composée d'un seul matériau actif capable de développer une couche sur les particules.

Perspectives

Dans tous les chapitres, les modèles créés sont validés par des essais avec des conditions aux limites particulières.

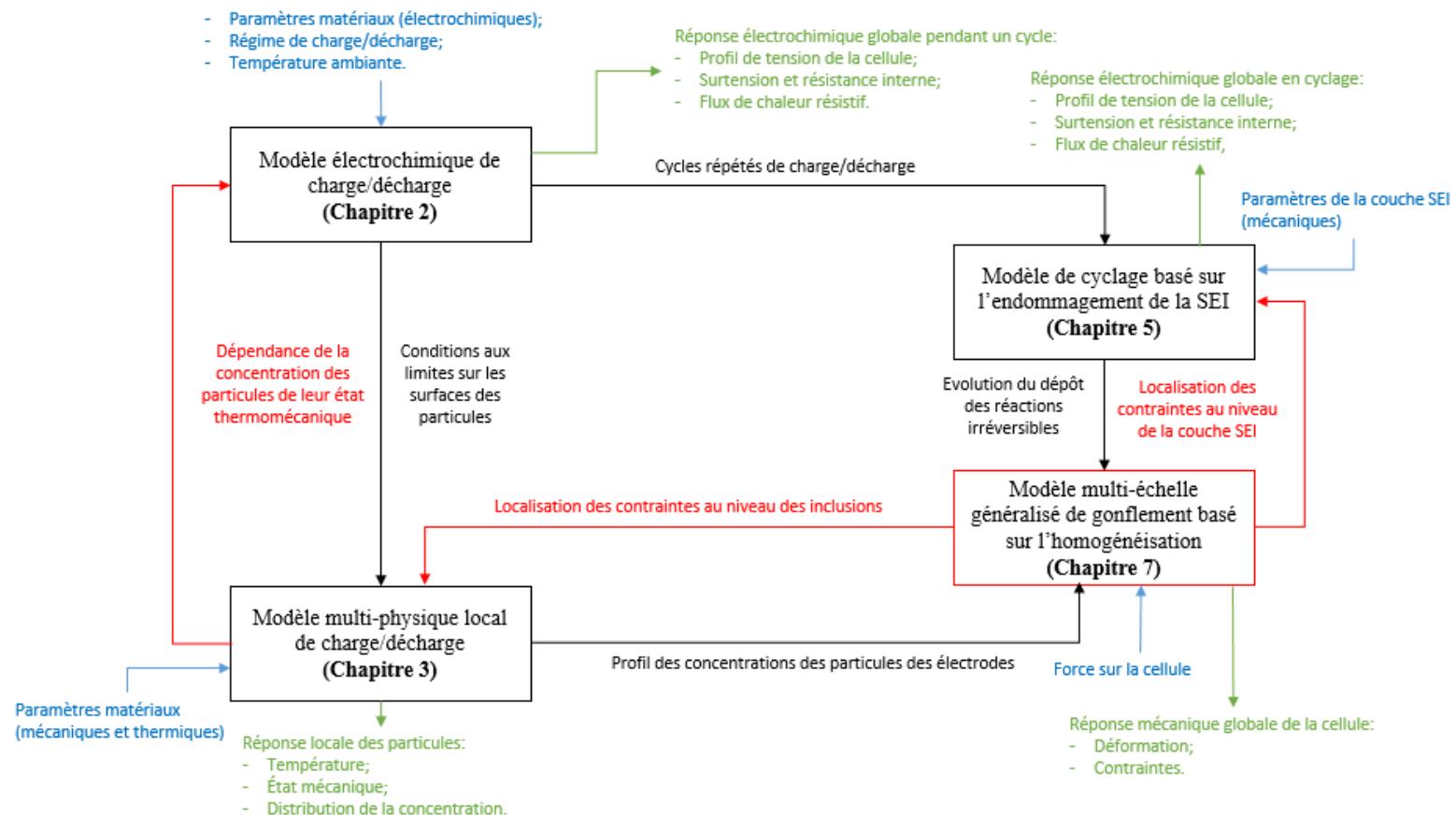
Afin de généraliser le modèle, des essais supplémentaires sont à prévoir, en particulier :

- Dans le modèle de l'électrode poreuse, les paramètres matériaux sont en grande partie transmis par le fournisseur ou tirés de la littérature. Des validations supplémentaires à différentes températures sont envisageables afin de s'assurer de la fiabilité du modèle et de sa capacité à décrire la distribution des courants dans l'électrode à toutes les conditions de charge et de décharge.
- Dans le modèle multi-physique local de la particule développé dans le chapitre 3, la prise en compte des efforts appliqués aux particules (contact entre particules, effet de la pression de l'électrolyte, effet des forces externes,...) est à considérer afin d'améliorer le couplage entre la mécanique, la thermique et la chimie;
- Dans le chapitre 5, des tests expérimentaux supplémentaires (mesure de la baisse de capacité, mesure du profil de la tension) à différentes températures d'essai ou avec différents modes de cyclage permettent, en outre, de le généraliser. Notons que les paramètres du modèle tels que le module de cisaillement du matériau endommagé ou la densité de l'énergie d'endommagement sont à déterminer expérimentalement.
- Des essais de variation d'épaisseur de la cellule à diverses températures et à divers régimes de cyclage sont à mener pour la validation des modèles de gonflement. De plus, l'approximation faite pour rendre le problème de variation d'épaisseur de la cellule Pouch unidimensionnel est forte et induit des déviations des résultats numériques attendus par rapport aux résultats expérimentaux. Pour résoudre ce problème, il faudrait implémenter le modèle de gonflement dans un code d'éléments finis et ainsi prendre en compte la géométrie complète (en trois dimensions) de la cellule Pouch.

Par ailleurs, la mise au point d'une approche globale réunissant tous les modèles créés simplifierait grandement leur utilisation:

- Le modèle qui décrit le comportement multi-physique des particules des électrodes n'affecte pas le modèle qui décrit les performances électrochimiques globales de la cellule. Les couplages de la mécanique (variation de volume des particules) et de la thermique (variation locale de la température de la particule) sur l'électrochimie constituent une amélioration importante du modèle de l'électrode poreuse.
- Étant donné la complexité du modèle implanté dans ce travail, une interface graphique simplifiée permettant de calculer le gonflement d'une cellule (Pouch,

cylindrique et prismatique) durant toutes les phases de fonctionnement est à développer pour permettre aux bureaux d'étude de manipuler le modèle et dimensionner les batteries en considérant le gonflement.



Organigramme 2: Perspectives de la modélisation du comportement multi-phénoménal des batteries lithium ion: (bleu) Inputs, (vert) Outputs, (rouge) amélioration pour tenir compte des couplages forts entre les modèles

Annexe A

Thermodynamique des processus irréversibles: méthode des deux potentiels

L'état thermodynamique d'un point matériel est complètement défini à un instant donné en ce point et à cet instant par la donnée des variables d'états indépendants. Dans le cadre de cette annexe, les variables d'états sont : le tenseur de déformation macroscopique $\underline{\underline{\varepsilon}}$, la température T , ainsi que des variables internes α et β décrivant respectivement les phénomènes dissipatifs et non dissipatifs.

La méthode des deux potentiels consiste à dériver les lois de comportement d'un matériau à partir des expressions d'une énergie libre Ψ et d'un pseudo-potentiel de dissipation \mathcal{D} . Ψ est la fonction de l'ensemble des variables d'état, tandis que \mathcal{D} est fonction des variables dissipatives α et de leurs dérivées $\dot{\alpha}$. Le pseudopotentiel \mathcal{D} est positif, convexe par rapport à $\dot{\alpha}$, semi-continu inférieurement et nul en $\dot{\alpha} = 0$. Ces propriétés de \mathcal{D} permettent de définir des lois d'évolution qui satisfont le deuxième principe de la thermodynamique [124, 126].

1. Cas des variables d'états indépendantes

L'inégalité de Clausius–Duhem traduisant les premier et deuxième principe s'écrit

$$\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\dot{\underline{\varepsilon}}} - \rho \dot{T}S - \rho \dot{\Psi} - \frac{1}{T} \underline{q} \cdot \underline{\nabla}T \geq 0 \quad (\text{A.1})$$

Ce qui donne après développement

$$\begin{aligned} \left(\underline{\underline{\sigma}} - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} \right) \cdot \underline{\dot{\underline{\varepsilon}}} - \left(\rho S + \rho \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right) \dot{T} - \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right) \dot{\alpha} - \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right) \dot{\beta} - \frac{1}{T} \underline{q} \cdot \underline{\nabla}T \\ \geq 0, \forall (\underline{\dot{\underline{\varepsilon}}}, \dot{T}, \dot{\alpha}, \dot{\beta}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

En faisant l'hypothèse que $\left(\rho S + \rho \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)$, $\left(\underline{\underline{\sigma}} - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}} \right)$, $\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha}$ et $\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \beta}$ sont indépendantes de $\underline{\dot{\underline{\varepsilon}}}$, $\dot{\alpha}$ et $\dot{\beta}$, on en déduit les lois d'état

$$\underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}, \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} = 0, \rho \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -\rho S \quad (\text{A.3})$$

Si l'on note \mathcal{A} la quantité $-\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha}$, l'inégalité se réduit à

$$\mathcal{A} \dot{\alpha} \geq 0 \quad (\text{A.4})$$

2. Cas des variables d'états dépendantes

La méthode des multiplicateurs de Lagrange peut être utilisée pour prendre en compte les liaisons qui existent entre les variables d'état. En effet, en supposant que les variables $\underline{\underline{\varepsilon}}$, α , T et β vérifient des liaisons parfaites bilatérale et unilatérale données respectivement par

$$g = \hat{g}(\underline{\underline{\varepsilon}}, T, \alpha, \beta) = 0 \text{ et } h = \hat{h}(\underline{\underline{\varepsilon}}, T, \alpha, \beta) \geq 0 \quad (\text{A.5})$$

On démontre qu'il existe un potentiel Ψ_l dont dérivent les relations précédentes. L'expression de Ψ_l est donnée par

$$\rho \Psi_l = -p_1 g - p_2 h, \text{ où, } p_2 h = 0 \text{ et } p_2 \geq 0 \quad (\text{A.6})$$

p_1 et p_2 sont les multiplicateurs de Lagrange.

L'énergie libre du matériau, compte tenu de l'ensemble des liaisons, s'écrit

$$\mathcal{L} = \Psi + \Psi_l \quad (\text{A.7})$$

Et les lois d'état sont données par

$$\underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}, \rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \beta} = 0, S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (\text{A.8})$$

D'autre part, la force thermodynamique \mathcal{A} associée à la variable dissipative α est donnée par

$$\mathcal{A} = -\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} = -\rho \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} - p_1 \frac{\partial g}{\partial \alpha} - p_2 \frac{\partial h}{\partial \alpha} \quad (\text{A.9})$$

et la positivité de la dissipation est assurée—comme dans le cas des variables d'état indépendantes—en choisissant la force thermodynamique \mathcal{A} parmi les sous-gradients d'un pseudo-potentiel de dissipation \mathcal{D} .

3. Formalisme des matériaux standards généralisés

Une manière de vérifier l'équation A.4 consiste à se servir du formalisme des matériaux standards généralisés. Pour un matériau standard généralisé, \mathcal{A} est choisi comme un sous-gradient de $\dot{\alpha}$ par rapport à $\dot{\alpha}$, c'est-à-dire

$$\mathcal{A} \in \partial_{\dot{\alpha}} \mathcal{D} \quad (\text{A.10})$$

Si \mathcal{D}^* est la transformée de Legendre-Fenchel de \mathcal{D} définie par

$$\mathcal{D}^* = \sup_{\dot{\alpha}} (\mathcal{A} \dot{\alpha} - \mathcal{D}) \quad (\text{A.11})$$

\mathcal{D}^* a les même propriétés de \mathcal{D} et on a les équivalences suivantes

$$\mathcal{A} \in \partial_{\dot{\alpha}} \mathcal{D} \Leftrightarrow \dot{\alpha} \in \partial_{\mathcal{A}} \mathcal{D}^* \Leftrightarrow \mathcal{A} \dot{\alpha} = \mathcal{D} + \mathcal{D}^* \quad (\text{A.12})$$

\mathcal{D} et \mathcal{D}^* étant positifs, la positivité de la dissipation $\mathcal{A} \dot{\alpha}$ est assurée. L'inégalité de Clausius-Duhem est automatiquement vérifiée.

4. Loi d'évolution

Dans le cas de phénomènes irréversibles indépendants du temps, le pseudo-potentiel de dissipation n'est pas différentiable en $\dot{\alpha} = 0$ (parce qu'il est positivement homogène de degré 1 par rapport à cet argument), l'équation A.12 reste toutefois valable si l'on considère $\frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \dot{\alpha}}$ comme un sous-gradient au sens de l'analyse convexe [12]. Un domaine des forces admissibles, \mathcal{C} , pourra de ce fait être associé au potentiel de dissipation $\mathcal{D}(z, \dot{z})$. \mathcal{C} représentant l'ensemble des sous-gradients de \mathcal{D} au point $\dot{\alpha} = 0$:

$$\mathcal{C} = \{\mathcal{A} / \mathcal{A} \leq \mathcal{K}\} \quad (\text{A.13})$$

Une force associée à $\dot{\alpha} \neq 0$ par l'équation A.4 doit donc appartenir à $\mathcal{C}(\alpha)$ de manière à ce que l'évolution soit donnée par la loi de normalité

$$\dot{\alpha} \in \mathcal{N}_{\mathcal{C}}(\mathcal{A}) \quad (\text{A.14})$$

où $\mathcal{N}_{\mathcal{C}}(\mathcal{A})$ est un opérateur qui associe à tout point \mathcal{A} du bord de \mathcal{C} la direction d'une normale extérieure. $\mathcal{C}(\alpha)$ est souvent défini par une fonction-critère $f(\mathcal{A})$ de sorte que la loi de normalité s'écrit:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha} &= \Lambda \frac{\partial g}{\partial \mathcal{A}} \\ \left\{ \begin{array}{l} \Lambda = 0 \text{ si } (g < 0) \text{ ou } (g = 0 \text{ et } \dot{g} < 0) \\ \Lambda > 0 \text{ si } (g = 0 \text{ et } \dot{g} = 0) \end{array} \right. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Annexe B

Modèle d'endommagement de Z. Moumni

L'endommagement est un phénomène évolutif irréversible dû à l'apparition et au développement de défauts au niveau de la microstructure. Cela se traduit macroscopiquement par une perte de rigidité du matériau. Dans le cas où l'endommagement est un phénomène évolutif indépendant du temps physique, il est qualifié d'élastique-fragile: le matériau reste élastique mais ces caractéristiques mécaniques (module de Young, module de cisaillement ...) sont irréversiblement affectées par les déformations auxquelles il est soumis. Suivant que le matériau garde ou non une rigidité résiduelle, on distingue l'endommagement partiel de l'endommagement total. Dans chacun de ces cas, la dégradation peut être progressive ou brutale.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'écriture de la loi de comportement simulant l'endommagement fragile partiel. L'endommagement sera considéré comme un changement de phase irréversible. L'évolution locale du phénomène sera par conséquent décrite par la méthode de deux potentiels en présence des liaisons internes. La partie théorique de cette annexe représente un travail de synthèse du modèle d'endommagement fragile partiel développé par Z. Moumni [124].

1. Loi de comportement

1.1. Variables d'état

Nous souhaitons présenter ici un modèle d'endommagement fragile, progressif et partiel au sens suivant : un matériau élastique 1 (sain) se transforme localement en un matériau élastique 2 (endommagé) via une zone dans laquelle les deux matériaux peuvent coexister à l'échelle microscopique (partiellement endommagée). Ceci se traduit macroscopiquement par une dégradation des caractéristiques élastiques. Pour ce faire, nous considérons un paramètre interne z qui représente la proportion volumique de la partie endommagée ($z \in [0,1]$). Le matériau se partage par conséquent en trois zones : une zone saine ($z = 0$), une zone partiellement endommagée ($0 < z < 1$) et une zone complètement endommagée ($z = 1$).

Les variables d'état d'écrivant l'état du système sont : (i) $\underline{\underline{\varepsilon}}$: déformation macroscopique, (ii) $\underline{\underline{e}}$: la déformation locale du matériau, (iii) $\underline{\underline{f}}$: la déformation locale

du matériau endommagé, (iv) z : la proportion du matériau endommagé.

Ce sont des variables liées par des liaisons internes évidentes

$$\begin{aligned} (1-z)\underline{\underline{e}} + z\underline{\underline{f}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^d &= 0 \\ z &\geq 0 \\ 1-z &\geq 0 \end{aligned} \tag{B.1}$$

1.2. Lois d'état

Notre étude se limite ici à une description purement mécanique ; le potentiel thermodynamique se réduit en fait à l'énergie mécanique réversible. Le potentiel de dissipation associé est une fonction convexe positivement homogène de degré 1 ou autrement dit, le système obéit au principe de dissipation maximale en ce qui concerne l'évolution de l'endommagement. Nous supposons toujours l'existence d'une zone de transition dans laquelle les deux matériaux peuvent coexister. Nous supposons également que seul le module de cisaillement est affecté par l'endommagement ; le module de compressibilité volumique reste le même pour les deux matériaux le sain et l'endommagé.

L'énergie de déformation emmagasinée est constituée par l'énergie relative à chaque matériau et, éventuellement, par l'énergie d'interaction entre eux :

$$W_{def} = (1-z)U + zV \tag{B.2}$$

On admettra que :

$$U(e, \theta) = \mu_1 \underline{\underline{e}} : \underline{\underline{e}} + \frac{1}{2} K \theta^2 \tag{B.3}$$

$$V(f, \theta) = \mu_2 \underline{\underline{f}} : \underline{\underline{f}} + \frac{1}{2} K \theta^2 \tag{B.4}$$

μ_1 et μ_2 étant les modules de cisaillement respectifs de la phase saine et totalement endommagée et θ la trace du tenseur de déformation.

Pour tenir compte des liaisons existantes entre les variables d'état, on introduit le multiplicateur $\underline{\underline{\lambda}}$ associé à la liaison bilatérale.

Le lagrangien associé s'écrit

$$\mathcal{L} = (1-z)U + zV - \underline{\underline{\lambda}} : \left((1-z)\underline{\underline{e}} + z\underline{\underline{f}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^d \right) \tag{B.5}$$

Les lois d'état qui en découlent

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}^d} = \underline{\underline{\lambda}} = \underline{\underline{S}} \tag{B.6}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta} = K\theta = P \tag{B.7}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \underline{\underline{e}}} = (1-z) \left(2\mu_1 \underline{\underline{e}} - \underline{\underline{\lambda}} \right) = \underline{\underline{0}} \tag{B.8}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f} = z \left(2\mu_2 \underline{\underline{f}} - \underline{\underline{\lambda}} \right) = \underline{\underline{0}} \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} = \mu_2 \underline{\underline{f}} : \underline{\underline{f}} - \mu_1 \underline{\underline{e}} : \underline{\underline{e}} - \underline{\underline{\lambda}} : \left(\underline{\underline{f}} - \underline{\underline{e}} \right) = -\mathcal{A} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = (1-z) \underline{\underline{e}} + z \underline{\underline{f}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^d = 0 \quad (\text{B.11})$$

Dérivons les expressions précédentes par rapport au temps :

$$\underline{\dot{\lambda}} = \underline{\dot{S}} \quad (\text{B.12})$$

$$K \dot{\theta} = \dot{P} \quad (\text{B.13})$$

$$\dot{z} \left(2\mu_1 \underline{\underline{e}} - \underline{\underline{\lambda}} \right) + (1-z) \left(2\mu_1 \underline{\underline{\dot{e}}} - \underline{\underline{\dot{\lambda}}} \right) = 0 \quad (\text{B.14})$$

$$\dot{z} \left(2\mu_2 \underline{\underline{f}} - \underline{\underline{\lambda}} \right) + z \left(2\mu_2 \underline{\underline{\dot{f}}} - \underline{\underline{\dot{\lambda}}} \right) = 0 \quad (\text{B.15})$$

$$2\mu_2 \underline{\underline{f}} : \underline{\underline{\dot{f}}} - 2\mu_1 \underline{\underline{e}} : \underline{\underline{\dot{e}}} - \underline{\underline{\lambda}} : \left(\underline{\underline{f}} - \underline{\underline{e}} \right) - \underline{\underline{\lambda}} : \left(\underline{\underline{\dot{f}}} - \underline{\underline{\dot{e}}} \right) = -\mathcal{A} \quad (\text{B.16})$$

$$\dot{z} \underline{\underline{e}} + \dot{z} \underline{\underline{f}} + (1-z) \dot{\underline{\underline{e}}} + z \dot{\underline{\underline{f}}} - \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^d = 0 \quad (\text{B.17})$$

1.3. Pseudo-potentiel de dissipation

Pour que l'irréversibilité de l'endommagement soit prise en compte, on postule que la densité d'énergie dissipée par unité de masse suite à la perte locale de la rigidité est égale à \mathcal{K} , constante positive caractéristique du matériau.

Le pseudo-potentiel de dissipation pourra donc être défini comme suit :

$$\mathcal{D}(\dot{z}) = \begin{cases} \mathcal{K} \dot{z} & \text{si } \dot{z} \geq 0 \\ +\infty & \text{si } \dot{z} < 0 \\ 0 \leq z < 1 \end{cases} \quad (\text{B.18})$$

Il résulte de cette expression le pseudo-potentiel de dissipation convexe, positivement homogène de degré 1 par rapport à \dot{z} , ce qui assure l'indépendance du phénomène vis-à-vis du temps. En outre, le caractère irréversible de l'endommagement ressort parfaitement. Nous imposons en effet au potentiel des valeurs non physiquement admissibles ($+\infty$) pour $\dot{z} < 0$; z ne peut par conséquent décroître.

Il faut noter enfin que le potentiel en question n'est pas défini pour $z = 1$: l'endommagement ne peut plus évoluer du fait que l'on se trouve en présence d'un matériau élastique non endommageable de module de cisaillement μ_2 (la charge n'entraîne aucune dissipation), d'où le caractère partiel de l'endommagement.

1.4. Loi d'évolution

Dans le cas de phénomènes irréversibles indépendants du temps, le pseudo-potentiel de dissipation n'est pas différentiable en $\dot{z} = 0$ (parce qu'il est positivement homogène de degré 1 par rapport à cet argument), l'équation A.4 reste toutefois valable

si l'on considère $\frac{\partial \mathcal{D}}{\partial \dot{z}}$ comme un sous-gradient au sens de l'analyse convexe. Un domaine des forces admissibles, \mathcal{C} , pourra de ce fait être associé au potentiel de dissipation $\mathcal{D}(z, \dot{z})$. \mathcal{C} représentant l'ensemble des sous-gradients de \mathcal{D} au point $\dot{z} = 0$

$$\mathcal{C} = \{\mathcal{A} / \mathcal{A} \leq \mathcal{K}\} \quad (\text{B.19})$$

Une force associée à $\dot{z} \neq 0$ par l'équation (8.13) doit donc appartenir à $C(z)$ de manière à ce que l'évolution soit donnée par la loi de normalité

$$\dot{z} \in \mathcal{N}_C(\mathcal{A}) \quad (\text{B.20})$$

où $\mathcal{N}_C(\mathcal{A})$ est un opérateur qui associe à tout point \mathcal{A} du bord de \mathcal{C} la direction d'une normale extérieure.

$C(z)$ est souvent défini par une fonction-critère. Elle s'exprime ici par

$$g = \mathcal{A} - \mathcal{K} \quad (\text{B.21})$$

de sorte que la loi de normalité s'écrit

$$\begin{aligned} \dot{z} &= \Lambda \frac{\partial g}{\partial \mathcal{A}} & (\text{B.22}) \\ \begin{cases} \Lambda = 0 \text{ si } (g < 0) \text{ ou } (g = 0 \text{ et } \dot{g} < 0) \\ \Lambda > 0 \text{ si } (g = 0 \text{ et } \dot{g} = 0) \end{cases} \end{aligned}$$

1.5. Lois de comportement

Soient $|\underline{\underline{\varepsilon}}^d|$ la norme du tenseur de déformation deviatorique, η le rapport entre le module de cisaillement du matériau totalement sain et du matériau totalement endommagé et $E(z)$ la limite de la déformation du matériau ayant un endommagement z .

$$|\underline{\underline{\varepsilon}}^d| = \sqrt{\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d} \quad (\text{B.23})$$

$$\eta = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad (\text{B.24})$$

$$E(z) = \sqrt{\frac{\mathcal{K}((1-z) + \eta z)^2}{\mu_1(\eta-1)}} \quad (\text{B.25})$$

$$E(0) = \sqrt{\frac{\mathcal{K}}{\mu_1(\eta-1)}} \quad (\text{B.26})$$

Nous exposons dans cette section, les lois de comportement et d'évolution d'un matériau endommageable. Pour plus de détails, le lecteur est invité à suivre la démarche de calcul dans [124].

Tableau B.1: Détermination de la loi d'évolution de l'endommagement

$z = 0$	$ \underline{\underline{\varepsilon}}^d < E(0)$	$\underline{\underline{e}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^d$ $\underline{\underline{f}} = \eta \underline{\underline{e}}$	$\dot{\underline{\underline{e}}} = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d$ $\dot{\underline{\underline{f}}} = \eta \dot{\underline{\underline{e}}}$
---------	--	---	---

		$P = K\theta$	$\dot{P} = K\dot{\theta}$ $\dot{z} = 0$
	$\left \underline{\underline{\varepsilon}}^d \right = E(0)$ $\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d < 0 \ (\dot{\mathcal{A}} < 0)$	$\underline{\underline{e}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^d$ $\underline{\underline{f}} = \eta \underline{\underline{e}}$ $\underline{\underline{S}} = 2\mu_1 \underline{\underline{e}}$ $P = K\theta$	$\dot{\underline{\underline{e}}} = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d$ $\dot{\underline{\underline{f}}} = \eta \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{\underline{\underline{S}}} = 2\mu_1 \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{P} = K\dot{\theta}$ $\dot{z} = 0$
	$\left \underline{\underline{\varepsilon}}^d \right = E(0)$ $\dot{\mathcal{A}} = 0$	$\underline{\underline{e}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^d$ $\underline{\underline{f}} = \eta \underline{\underline{e}}$ $\underline{\underline{S}} = 2\mu_1 \underline{\underline{e}}$ $P = K\theta$	$\dot{\underline{\underline{e}}} = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d \left(\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d \right) - (\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d) \underline{\underline{\varepsilon}}^d$ $\dot{\underline{\underline{f}}} = \eta \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{\underline{\underline{S}}} = 2\mu_1 \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{P} = K\dot{\theta}$ $\dot{z} = \frac{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d}{(\eta - 1) \underline{\underline{\varepsilon}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d}$
$0 < z < 1$	$\left \underline{\underline{\varepsilon}}^d \right < E(z)$	$\underline{\underline{e}} = \frac{\underline{\underline{\varepsilon}}^d}{(1 - z) + \eta z}$ $\underline{\underline{f}} = \eta \underline{\underline{e}}$ $\underline{\underline{S}} = 2\mu_1 \underline{\underline{e}}$ $P = K\theta$	$\dot{\underline{\underline{e}}} = \frac{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d}{(1 - z) + \eta z}$ $\dot{\underline{\underline{f}}} = \eta \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{\underline{\underline{S}}} = 2\mu_1 \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{P} = K\dot{\theta}$ $\dot{z} = 0$
	$\left \underline{\underline{\varepsilon}}^d \right = E(z)$ $\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d < 0 \ (\dot{\mathcal{A}} < 0)$	$\underline{\underline{e}} = \frac{\underline{\underline{\varepsilon}}^d}{(1 - z) + \eta z}$ $\underline{\underline{f}} = \eta \underline{\underline{e}}$ $\underline{\underline{S}} = 2\mu_1 \underline{\underline{e}}$ $P = K\theta$	$\dot{\underline{\underline{e}}} = \frac{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d}{(1 - z) + \eta z}$ $\dot{\underline{\underline{f}}} = \eta \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{\underline{\underline{S}}} = 2\mu_1 \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{P} = K\dot{\theta}$ $\dot{z} = 0$
	$\left \underline{\underline{\varepsilon}}^d \right = E(z)$ $\dot{\mathcal{A}} = 0$	$\underline{\underline{e}} = \frac{\underline{\underline{\varepsilon}}^d}{(1 - z) + \eta z}$ $\underline{\underline{f}} = \eta \underline{\underline{e}}$ $\underline{\underline{S}} = 2\mu_1 \underline{\underline{e}}$ $P = K\theta$	$\dot{\underline{\underline{e}}} = \frac{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d \left(\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d \right) - (\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d) \underline{\underline{\varepsilon}}^d}{\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d ((1 - z) + \eta z)}$ $\dot{\underline{\underline{f}}} = \eta \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{\underline{\underline{S}}} = 2\mu_1 \dot{\underline{\underline{e}}}$ $\dot{P} = K\dot{\theta}$ $\dot{z} = \frac{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d ((1 - z) + \eta z)}{\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d (\eta - 1)}$
$z = 1$		e arbitraire	

		$\underline{\underline{\varepsilon}}^d = \underline{\underline{\varepsilon}}$ $\underline{\underline{S}} = 2\mu_2 \underline{\underline{f}}$ $P = K\theta$	$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}$ $\dot{\underline{\underline{S}}} = 2\mu_2 \dot{\underline{\underline{f}}}$ $\dot{P} = K\dot{\theta}$ $\dot{z} = 0$
--	--	--	---

2. Algorithme de résolution

2.1. Schéma de l'algorithme

Nous commençons par écrire la loi de comportement dans le cas tridimensionnel; nous pourrons ainsi formuler le problème global d'évolution d'une structure endommageable. Le problème s'avère être de nature incrémental : il faut suivre de proche en proche l'évolution du système. Il se présente formellement comme un problème d'élasticité non linéaire avec comme inconnues les champs de vitesse ;

L'évolution de l'endommagement s'écrit

$$\begin{cases}
 \text{si } g < 0 \text{ alors } \dot{z} = 0 \\
 \text{sinon} \\
 \quad \text{si } \dot{g} < 0 \text{ alors } \dot{z} = 0 \\
 \quad \text{Sinon } \dot{z} = \frac{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d ((1-z) + \eta z)}{\underline{\underline{\varepsilon}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d (\eta - 1)}
 \end{cases} \quad (B.27)$$

En tenant en compte de la signification des conditions d'évolution on peut réécrire le schéma comme suit

$$\begin{cases}
 \text{si } |\underline{\underline{\varepsilon}}^d| < E(z) \text{ alors } \dot{z} = 0 \\
 \text{sinon} \\
 \quad \text{si } \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d < 0 \text{ alors } \dot{z} = 0 \\
 \quad \text{Sinon } \dot{z} = \frac{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d ((1-z) + \eta z)}{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d (\eta - 1)}
 \end{cases} \quad (B.28)$$

Sachant à un instant donné, que l'on connaît la déformation actuelle et la déformation précédente ainsi que l'endommagement au pas précédent en tout point du système ; Nous adoptons le schéma d'Euler implicite (rétrograde en temps, ou « backward » pour exprimer le taux de déformation et le taux d'endommagement

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d = \Delta t \left(\underline{\underline{\varepsilon}}_n^d - \underline{\underline{\varepsilon}}_{n-1}^d \right) \quad (B.29)$$

$$\dot{z} = \Delta t (z_n - z_{n-1}) \quad (B.30)$$

Ceci implique

$$|\underline{\underline{\varepsilon}}^d| < E(z) \leftrightarrow \sqrt{\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^d : \underline{\underline{\varepsilon}}^d} < E(z_{n-1}) \quad (B.31)$$

Et

$$\begin{aligned}\dot{z} &= \frac{\underline{\dot{\varepsilon}}^d : \underline{\varepsilon}^d ((1 - z) + \eta z)}{\underline{\varepsilon}^d : \underline{\varepsilon}^d (\eta - 1)} \leftrightarrow z_n \\ &= z_{n-1} + \frac{(\underline{\varepsilon}_n^d - \underline{\varepsilon}_{n-1}^d) : \underline{\varepsilon}_{n-1}^d ((1 - z_{n-1}) + \eta z_{n-1})}{\underline{\varepsilon}_{n-1}^d : \underline{\varepsilon}_{n-1}^d (\eta - 1)}\end{aligned}\quad (\text{B.32})$$

Finalement, l'algorithme d'évolution de la variable d'endommagement s'écrit en différence finie comme suit

$$\left| \begin{array}{l} \text{si } \left(\sqrt{\underline{\varepsilon}_{n-1}^d : \underline{\varepsilon}_{n-1}^d} < E(z_{n-1}) \right) \text{ alors } z_n = z_{n-1} \\ \text{sinon} \\ \quad \left| \begin{array}{l} \text{si } \left((\underline{\varepsilon}_n^d - \underline{\varepsilon}_{n-1}^d) : \underline{\varepsilon}_{n-1}^d < 0 \right) \text{ alors } z_n = z_{n-1} \\ \quad \left| \begin{array}{l} \text{Sinon } z_n = z_{n-1} + \frac{(\underline{\varepsilon}_n^d - \underline{\varepsilon}_{n-1}^d) : \underline{\varepsilon}_{n-1}^d ((1 - z_{n-1}) + \eta z_{n-1})}{\underline{\varepsilon}_{n-1}^d : \underline{\varepsilon}_{n-1}^d (\eta - 1)} \\ z_n = \max(z_n, z_{n-1}) \\ z_n = \min(\max(0, z_n), 1) \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (\text{B.33})$$

$z_n = \max(z_n, z_{n-1})$ permet d'empêcher l'endommagement de s'accroître.

$z_n = \min(\max(0, z_n), 1)$ impose que l'endommagement reste entre 0 et 1.

Initialement, on suppose que le tenseur de déformation déviatorique est égal au tenseur nul et que la structure est totalement saine. Ceci est équivalent à écrire

$$\underline{\varepsilon}_0^d = 0, z_0 = 0 \quad (\text{B.34})$$

2.2. Implémentation sous COMSOL

Afin d'implémenter les lois de comportement, COMSOL offre un outil appelé "modèle de matériau externe" permettant de définir une relation entre des quantités en entrée et des quantités en sortie [130].

Le modèle de matériau externe est programmé en langage C, compilé et converti en fichier exécutable d'extension .dll. La fonctionnalité de matériau externe de COMSOL permet d'appeler ce fichier exécutable au moment de l'exécution. Elle permet de considérer la dépendance vis-à-vis au chemin de chargement. Ce qui signifie que la simulation est effectuée par étapes sur un intervalle de temps de pseudo-temps.

Dans chaque itération du solveur, les valeurs actuelles des quantités en entrée et les paramètres du modèle sont transmises avec les valeurs précédentes des états du modèle en tant qu'arguments de la fonction externe. En retour, la fonction externe doit écrire de nouvelles valeurs pour les sorties de modèle. Pour que la convergence soit efficace, le solveur de Newton modifié utilisé nécessite des informations jacobéennes correctes, qui doivent être fournies par les fonctions matérielles externes sous la forme de dérivées partielles de composants d'arguments de sortie avec respect des composants

d'argument d'entrée. Lorsque l'itération non linéaire converge, la solution pour ce pas de temps ou pas de paramètre est stocké et le solveur passe à l'étape suivante.

3. Application: cas d'une barre en flexion

3.1. Formulation du problème

Soit une barre dont le comportement mécanique est endommageable comme décrit précédemment de module d'Young initial 200 GPa et de coefficient de poisson initial égal à 0.3. Le paramètre matériau \mathcal{K} est défini par la limite initiale d'endommagement supposée connue pour le matériau et qui correspond à la déformation minimale pour l'apparition de la première zone endommagée. Dans une première partie, on suppose que l'endommagement commence à $E(0) = 10\%$ de déformation. De plus, on suppose dans un premier lieu que le rapport entre le module de cisaillement pour une structure saine et une structure totalement endommagé est égale à $\eta = 2$. Dans le paragraphe suivant, une étude de sensibilité sera menée pour étudier l'influence du rapport des modules de cisaillement et le paramètre énergétique \mathcal{K} .

La barre est de longueur 5cm et de section carré de côté 0.5cm . Elle est totalement encastrée en $x = 0$. A l'autre extrémité en $x = 5cm$, un déplacement est imposé dans la direction \vec{z} (figure B.1).

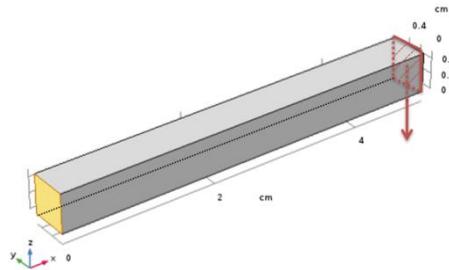


Figure B.1: Barre en flexion (Jaune=encastrement et rouge=déplacement)

3.2. Analyse et résultat

3.2.1. Réponse mécanique d'une barre en flexion

Dans cette partie, on prend $\eta = 2$ et $E(0) = 10\%$. On s'intéresse à repérer les zones de la structure où l'endommagement est le plus important. Le déplacement imposé est égale à $-3cm$.

La figure B.2 montre la distribution de l'endommagement dans la structure lorsqu'elle est en équilibre. L'endommagement ne dépend quasiment pas de y et comme était attendu les zones endommagées correspondent aux régions les plus sollicitées mécaniquement.

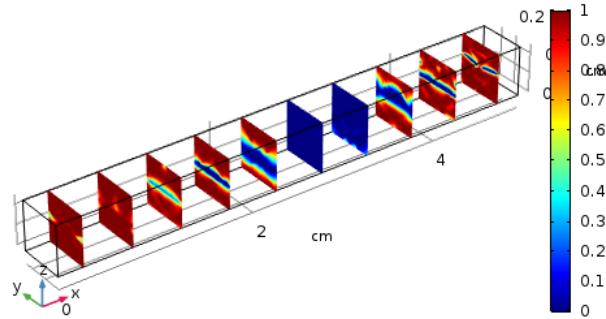


Figure B.2: distribution de l'endommagement dans la structure ($\mu_{12}=2$, $E_0=0.01$, déplacement 3)

La figure B.3 illustre la distribution de l'endommagement dans le plan coupe moyen d'équation $y = 0.25\text{cm}$ pour plusieurs déplacements imposés. L'endommagement commence par les cotés $x = 0$ et $x = 5\text{cm}$ et plus le déplacement imposé est important plus les zones endommagées sont élargies.

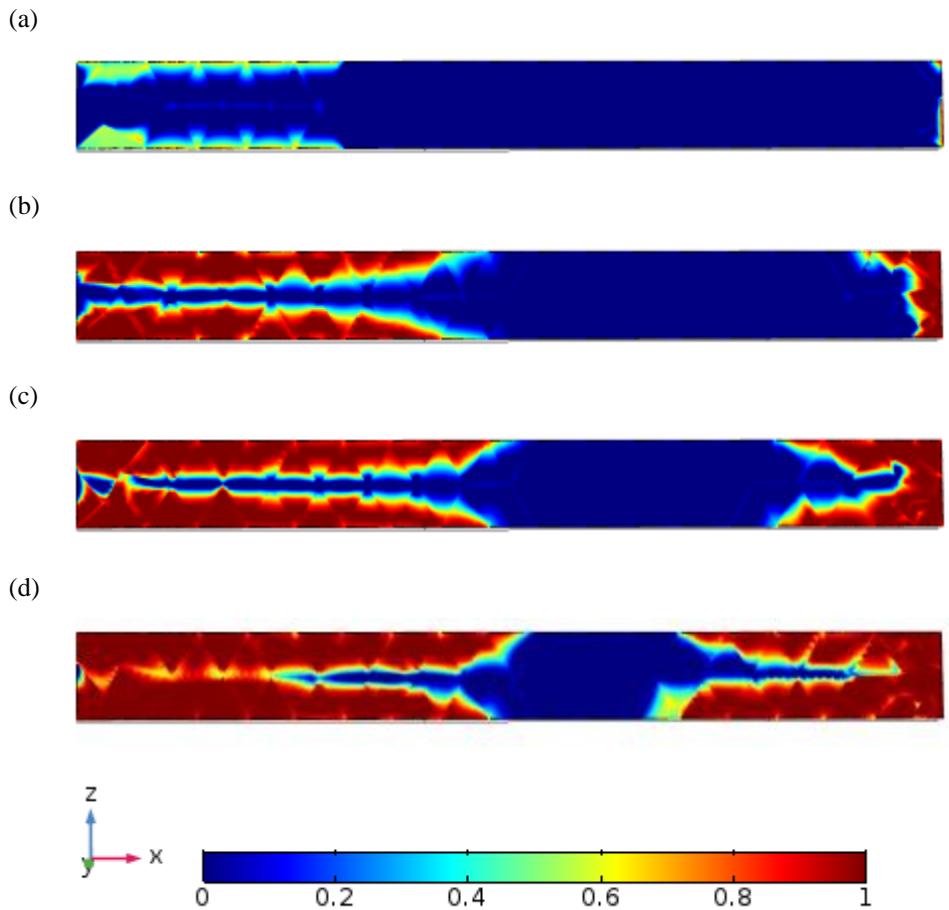


Figure B.3: Endommagement dans le plan coupe ($y=0.25$) $\mu_{12}=2$, $E_0=0.01$, déplacement (a). 0.5, (b). 1.5, (c). 2.1, (d). 3

3.2.2. Etude paramétrique

Etant donné que les paramètres matériaux η et $E(0)$ sont inconnus mais qu'ils peuvent être déterminés expérimentalement, on s'intéresse à analyser leurs influences

à travers une étude paramétrique.

La figure B.4 montre l'effet de η sur la valeur moyenne de l'endommagement et des contraintes en fonction du déplacement imposé (en valeur absolue) pour $E(0) = 0.01$ et $E(0) = 0.1$. On voit que plus η est grande, plus la valeur moyenne de l'endommagement est grande et ceci quel que soit le déplacement imposé et la limite initiale de l'endommagement. Les contraintes de Von Mises sont quasiment indépendantes de η quand $E(0)$ est grande, cependant les contraintes augmentent avec la valeur de η quand $E(0)$ est faible.

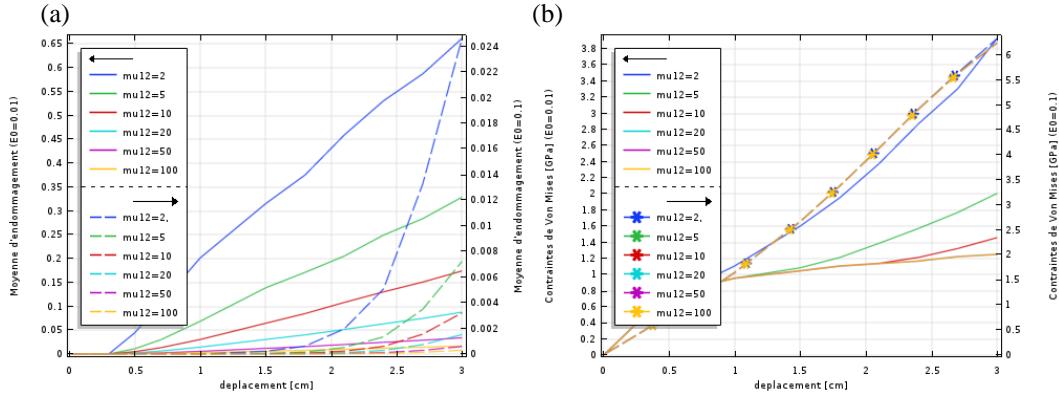


Figure B.4: influence du rapport entre le modules de cisaillement pour une structure saine et totalement endommagée sur (a) la valeur moyenne de l'endommagement et (b) la valeur moyenne des contraintes de Von mises dans la barre

La figure B.5 montre l'effet de $E(0)$ sur la valeur moyenne de l'endommagement et des contraintes en fonction du déplacement imposé (en valeur absolue) pour $\eta = 2$ et $\eta = 20$. La structure est plus endommagée pour les limites initiales de l'endommagement les plus faibles. Les contraintes de von Mises les plus importantes sont enregistrées pour les structures faiblement endommagée c.à.d. pour les grandes valeurs de $E(0)$ et η .

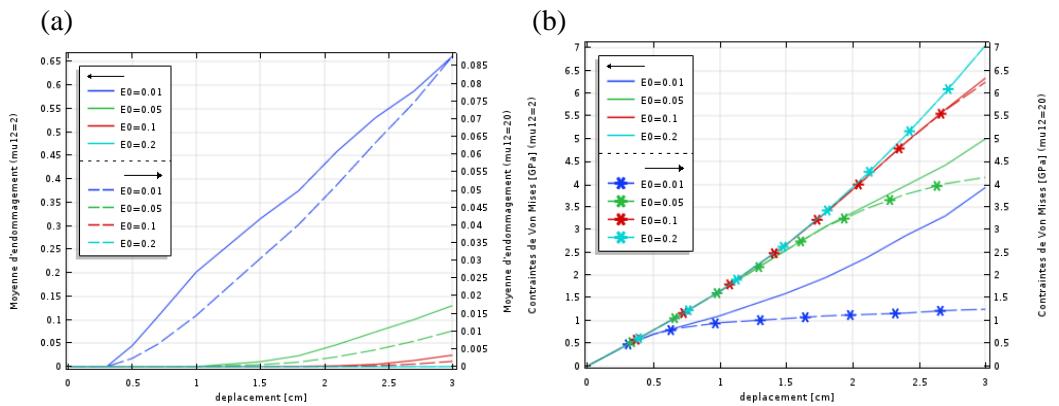


Figure B.5: Influence de la limite initiale de l'endommagement sur (a) la valeur moyenne de l'endommagement et (b) la valeur moyenne des contraintes de Von mises dans la barre

Annexe C

Solution analytique de la variation du volume d'une particule

On se propose dans cette section de calculer analytiquement la déformation et la contrainte dans une particule de la matière active de l'électrode (graphite, NMC ou LMO) soumise à une pression extérieure et une déformation chimique interne due à la variation de la concentration du lithium au sein de cette particule.

1. Formulation du problème

Soit P la pression extérieure exercée sur la particule (figure D.1) qui peut être due

- au chargement extérieur sur l'électrode;
- au contact inter-particules;
- pression de l'électrolyte.

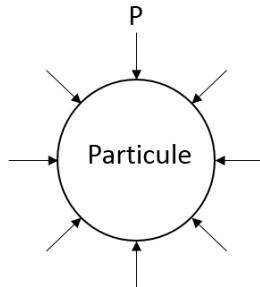


Figure D.1: Particule de la matière active sous pression homogène

On suppose que la pression est homogène. On écrit alors

$$\underline{T} = \underline{\sigma} \cdot \underline{n} = -P \underline{e}_r \quad (\text{D.1})$$

Supposons que les forces volumiques ne participent pas au bilan global des forces, soit

$$\operatorname{div}(\underline{\sigma}) = 0 \quad (\text{D.2})$$

Si on considère la symétrie sphérique des particules, les contraintes ne dépendent alors que de la dimension radiale de la particule, soit

$$\underline{\sigma}(r, \theta, \varphi) = \underline{\sigma}(r) \quad (\text{D.3})$$

En plus, θ et φ jouent des rôles symétriques et par conséquent

$$\begin{cases} \sigma_{\theta r}(r) = \sigma_{\varphi r}(r) \\ \sigma_{\theta \varphi}(r) = \sigma_{\theta \varphi}(r) \\ \sigma_{\theta \theta}(r) = \sigma_{\varphi \varphi}(r) \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

Ainsi, l'équation d'équilibre se réduit à

$$\operatorname{div}(\underline{\underline{\sigma}}) = \underline{0} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) + \frac{\sigma_{r\theta}}{r} \operatorname{cotg}(\theta) = 0 \\ \frac{d\sigma_{r\theta}}{dr} + \frac{3}{r}\sigma_{r\theta} = 0 \\ \frac{d\sigma_{r\varphi}}{dr} + \frac{1}{r}(3\sigma_{r\varphi} + 2\sigma_{\theta\varphi}\operatorname{cotg}(\theta)) = 0 \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

Or

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{r\theta}}{dr} + \frac{3}{r}\sigma_{r\theta} = 0 &\Rightarrow \frac{d\sigma_{r\theta}}{\sigma_{r\theta}} = -\frac{3dr}{r} \Rightarrow d\ln(\sigma_{r\theta}) = -3d\ln(r) \\ &\Rightarrow \ln\frac{\sigma_{r\theta}}{\sigma_{r\theta}^0} = -3\ln\frac{r}{r^0} \Rightarrow \frac{\sigma_{r\theta}}{\sigma_{r\theta}^0} = \left(\frac{r^0}{r}\right)^3 \Rightarrow \sigma_{r\theta} = \frac{C}{r^3} \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

C est une constante qui se détermine à partir des conditions aux limites. En plus, les forces appliquées sur la surface de la particule sont radiales, donc

$$\sigma_{r\theta}(R) = 0 \Rightarrow \sigma_{r\theta}(r) = 0 \quad \forall r \quad (\text{D.7})$$

Ceci implique

$$\sigma_{r\theta}(r) = \sigma_{r\varphi}(r) = \sigma_{\theta\varphi}(r) = 0 \quad \forall r \quad (\text{D.8})$$

Le problème à résoudre devient

$$\left| \begin{array}{l} \text{Trouver } \underline{\underline{\sigma}} \text{ telle que} \\ \begin{cases} \underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_r(r) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_t(r) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_t(r) \end{bmatrix} \\ \frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_r - \sigma_t) = 0 \\ \sigma_r(R) = -P \end{cases} \end{array} \right.$$

On suppose également que les particules subissent des déformations dues au phénomène de de/intercalation du lithium lors de la charge et la décharge (voir chapitre 3). En coordonnées sphériques, les déformations radiale et tangentielle s'écrivent

$$\begin{cases} \varepsilon_r = \frac{1}{E}(\sigma_r - 2\vartheta\sigma_t) + \frac{\Omega\Delta c_s}{3} \\ \varepsilon_t = \frac{1}{E}((1 - \vartheta)\sigma_t - \vartheta\sigma_r) + \frac{\Omega\Delta c_s}{3} \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

Dans l'hypothèse des petites perturbations, la relation déformation-déplacement s'écrit en coordonnées sphériques comme suit

$$\begin{cases} \varepsilon_r = \frac{du}{dr} \\ \varepsilon_t = \frac{u}{r} \end{cases} \quad (\text{D.10})$$

Enfin, l'équation d'équilibre en déplacement (équation de Navier) à résoudre se réduit à

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du}{dr} - 2 \frac{u}{r^2} = \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \frac{d}{dr} \left(\frac{\Omega \tilde{c}}{3} \right) \quad (\text{D.11})$$

2. Résolution

2.1. Solution en déplacement

La solution est la somme de la solution homogène de l'équation

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du}{dr} - 2 \frac{u}{r^2} = 0 \quad (\text{D.12})$$

et d'une solution particulière. C.à.d.

$$u(r) = u_{hom}(r) + u_{part}(r) \quad (\text{D.13})$$

On montre que les solutions homogène et particulière ont les formes suivantes

$$\begin{cases} u_{hom}(r) = \frac{C_1}{r^2} + C_2 r \\ u_{part}(r) = \frac{A}{r^2} \int_0^r r^2 c_s(r) dr \end{cases} \quad (\text{D.14})$$

Avec

$$A = \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \frac{\Omega}{3} \quad (\text{D.15})$$

La symétrie sphérique donne

$$u(0) = 0 \Rightarrow C_1 = 0 \quad (\text{D.16})$$

Remplaçons la déformation radiale et tangentielle par leurs valeurs en $r = R$

$$\begin{cases} \left. \frac{du}{dr} \right|_R = \frac{1}{E} (-P - 2\vartheta \sigma_t(R)) + \frac{\Omega \Delta c_s}{3} \\ \frac{u(R)}{R} = \frac{1}{E} ((1-\vartheta) \sigma_t(R) + P\vartheta) + \frac{\Omega \Delta c_s}{3} \end{cases} \quad (\text{D.17})$$

Eliminons $\sigma_t(R)$ en combinant les deux dernières équations. On obtient une nouvelle condition aux limites

$$\begin{aligned} -P \left(\frac{-2\vartheta^2 + 1 - \vartheta}{2\vartheta(1-\vartheta)} \right) + \frac{\Omega \Delta c_s E}{3} \left(\frac{1 + \vartheta}{2\vartheta(1-\vartheta)} \right) \\ = \frac{E}{(1-\vartheta)} \frac{u(R)}{R} + \frac{E}{2\vartheta} \left. \frac{du}{dr} \right|_R \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

qui vérifie le problème suivant

$$\begin{cases} \left. \frac{du}{dr} \right|_R = C_2 + A \left(\frac{-2}{R^3} \int_0^R r^2 \tilde{c}_s(r) dr + \tilde{c}_s(R) \right) \\ \frac{u(R)}{R} = C_2 + A \left(\frac{1}{R^3} \int_0^R r^2 \tilde{c}_s(r) dr \right) \end{cases} \quad (\text{D.19})$$

L'équation D.19 permet de déduire la valeur de C_2

$$C_2 = -\frac{(1-2\vartheta)P}{E} + \frac{2(1-2\vartheta)}{(1-\vartheta)} \frac{\Omega}{3} \frac{1}{R^3} \int_0^R r^2 \tilde{c}_s(r) dr \quad (\text{D.20})$$

Finalement la solution du problème en déplacement s'écrit

$$u(r) = -\frac{(1-2\vartheta)P}{E} r + \frac{r\Omega}{9} \left(\frac{2(1-2\vartheta)}{(1-\vartheta)} \tilde{c}_{s,av}(R) + \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \tilde{c}_{s,av}(r) \right) \quad (\text{D.21})$$

Avec

$$\tilde{c}_{s,av}(r) = \frac{3}{r^3} \int_0^r r^2 \tilde{c}_s(r) dr, \quad K = \frac{E}{3(1-2\vartheta)} \quad (\text{D.22})$$

2.2. Expressions des déformations

En utilisant les équations D.10 et D.21, on obtient les expressions des composants du tenseur des déformations

$$\begin{cases} \varepsilon_r(r) = -\frac{(1-2\vartheta)P}{E} + \frac{2\Omega}{9} \left(\frac{(1-2\vartheta)}{(1-\vartheta)} \tilde{c}_{s,av}(R) - \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \tilde{c}_{s,av}(r) \right) \\ \quad + \frac{\Omega}{3} \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \tilde{c}_s(r) \\ \varepsilon_t(r) = -\frac{(1-2\vartheta)P}{E} + \frac{\Omega}{9} \left(\frac{2(1-2\vartheta)}{(1-\vartheta)} \tilde{c}_{s,av}(R) + \frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \tilde{c}_{s,av}(r) \right) \end{cases} \quad (\text{D.23})$$

2.3. Expressions des contraintes

D'après l'équation D.9, les contraintes radiale et tangentielle s'écrivent

$$\begin{cases} \sigma_r(r) = \frac{E}{1+\vartheta} \left(\frac{(1-\vartheta)}{(1-2\vartheta)} \left(\varepsilon_r(r) - \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \right) + \frac{2\vartheta}{(1-2\vartheta)} \left(\varepsilon_t(r) - \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \right) \right) \\ \sigma_t(r) = \frac{E}{1+\vartheta} \left(\frac{\vartheta}{(1-2\vartheta)} \left(\varepsilon_r(r) - \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \right) + \frac{1}{(1-2\vartheta)} \left(\varepsilon_t(r) - \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \right) \right) \end{cases} \quad (\text{D.24})$$

L'équation D.24 se réduit à

$$\begin{cases} \sigma_r(r) = \frac{E}{1+\vartheta} \left(\frac{(1-\vartheta)}{(1-2\vartheta)} \varepsilon_r(r) + \frac{2\vartheta}{(1-2\vartheta)} \varepsilon_t(r) \right) - \frac{E}{(1-2\vartheta)} \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \\ \sigma_t(r) = \frac{E}{1+\vartheta} \left(\frac{\vartheta}{(1-2\vartheta)} \varepsilon_r(r) + \frac{1}{(1-2\vartheta)} \varepsilon_t(r) \right) - \frac{E}{(1-2\vartheta)} \frac{\Omega \tilde{c}_s}{3} \end{cases} \quad (\text{D.25})$$

Injectons équation D.23 dans D.25, nous obtenons

$$\begin{cases} \sigma_r(r) = -P + \frac{2\Omega}{9} \frac{E}{1-\vartheta} \left(\tilde{c}_{s,av}(R) - \tilde{c}_{s,av}(r) \right) \\ \sigma_t(r) = -P + \frac{\Omega}{9} \frac{E}{1-\vartheta} \left(2\tilde{c}_{s,av}(R) + \tilde{c}_{s,av}(r) + 3\tilde{c}_s(r) \right) \end{cases} \quad (\text{D.26})$$

La contrainte hydrostatique s'écrit

$$\begin{aligned} \sigma_H(r) &= \frac{\sigma_r(r) + 2\sigma_t(r)}{3} \\ &= -P + \frac{2\Omega}{9} \frac{E}{1-\vartheta} \tilde{c}_{s,av}(R) + \frac{2E}{(1-\vartheta)} \frac{\Omega}{9} \tilde{c}_s(r) \end{aligned} \quad (\text{D.27})$$

3. Variation du volume de la particule

D'après l'équation D.21, le déplacement de la surface de la particule (sphère) est égale à

$$u(R) = -\frac{(1-2\vartheta)P}{E} R + \frac{R\Omega}{3} \tilde{c}_{s,av}(R) \quad (\text{D.28})$$

Ce terme correspond à la variation du rayon de la particule en fonction de la pression exercée et de la concertation moyenne dans la particule c.à.d.

$$\Delta R = u(R) \quad (\text{D.29})$$

Développant au voisinage de 0, la variation de volume s'exprime en fonction de la variation d'épaisseur par la relation

$$\frac{\Delta V^P}{V_0^P} = \frac{V^P}{V_0^P} - 1 = \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 - 1 = \left(1 + \frac{\Delta R}{R_0} \right)^3 - 1 = 3 \frac{\Delta R}{R_0} \quad (\text{D.30})$$

Avec R_0 est le rayon initial avant la déformation et R est le rayon de la particule déformée.

Finalement, la variation du volume de la particule en fonction de la variation de la concentration de la particule et de la pression exercée est égale à

$$\frac{\Delta V^P}{V_0^P} = 3 \frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{P}{K} + \Omega \tilde{c}_{s,av}(R_0) \quad (\text{D.31})$$

Annexe D

Bases de la théorie de l'homogénéisation

1. Comportement élastique homogénéisé

1.1. Principe de l'homogénéisation

1.1.1. VER et moyenne des champs locaux

Soit un matériau hétérogène représenté par un domaine périodique de période V , appelé volume élémentaire représentatif (VER). Les propriétés effectives du milieu homogène équivalent sont résolues à travers le volume élémentaire V à l'échelle microscopique, à condition que celui-ci soit suffisamment grand pour être représentatif de la microstructure du matériau hétérogène. Le passage entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique est assuré en considérant les moyennes de volume des champs locaux dans le VER. La moyenne de volume du champ $\phi(x)$ est définie par [128,129]

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \phi(x) dV \quad (\text{E.1})$$

Les conditions aux limites sur le VER sont de trois types :

- Déformations homogènes au contour :

$$\underline{u} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{x}, \forall \underline{x} \in \partial V \quad (\text{E.2})$$

et on a

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \underline{\underline{\underline{E}}} \quad (\text{E.3})$$

- Contraintes homogènes au contour :

$$\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{n} = \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \underline{n}, \forall \underline{x} \in \partial V, \underline{\underline{\Sigma}} \text{ symétrique indépendant de } \underline{x} \quad (\text{E.4})$$

et on a

$$\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle = \underline{\underline{\Sigma}} \quad (\text{E.5})$$

- Conditions de périodicité :

$$\underline{u} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{x} + \underline{v}, \forall \underline{x} \in \partial V, \underline{v} \text{ périodique} \quad (\text{E.6})$$

et on a

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \underline{\underline{E}} \quad (E.7)$$

1.1.2. Conservation de l'énergie

Pour tout champ de contraintes statiquement admissible et tout champ de déformation cinématiquement admissible, on a

$$\langle \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle : \langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle \quad (E.8)$$

Pour la condition au contour compatible avec une contrainte homogène, l'énergie potentielle dans le matériau hétérogène est conservée par changement d'échelle

$$\langle \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \underline{\underline{\Sigma}} : \langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \underline{\underline{\Sigma}} : \underline{\underline{E}} \quad (E.9)$$

à condition de définir le tenseur de déformation macroscopique par

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \underline{\underline{E}} \quad (E.10)$$

Inversement, pour la condition au contour compatible avec une déformation homogène, la conservation de l'énergie entre les échelles est vérifiée à condition de prendre pour contrainte macroscopique la moyenne volumique des contraintes :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle = \underline{\underline{\Sigma}} \quad (E.11)$$

1.2. Propriétés élastiques effectives

1.2.1. Localisation

L'obtention des propriétés effectives nécessite la connaissance d'informations sur les champs de contraintes et de déformations locaux.

- Contraintes homogènes au contour :

Soit le tenseur $\underline{\underline{\underline{B}}}(x)$ dit "tenseur de localisation des contraintes" décrivant la relation linéaire entre les composants du tenseur de contrainte microscopique et celles du tenseur de contrainte macroscopique tel que :

$$\underline{\underline{\underline{\sigma}}}(x) = \underline{\underline{\underline{B}}}(x) : \underline{\underline{\Sigma}} \quad (E.12)$$

$\underline{\underline{\underline{B}}}$ vérifie :

$$B_{ijkl} = B_{jikl} = B_{ijlk}, \quad \langle \underline{\underline{\underline{B}}} \rangle = \underline{\underline{\underline{1}}} \quad (E.13)$$

- Déformations homogènes au contour :

De façon similaire, soit le tenseur $\underline{\underline{\underline{A}}}(x)$ dit "tenseur de localisation des déformations" décrivant la relation linéaire entre les composants du tenseur de déformation microscopique et celles du tenseur de déformation macroscopique tel que

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(x) = \underline{\underline{A}}(x) : \underline{\underline{E}} \quad (E.14)$$

où $\underline{\underline{A}}$ a les propriétés suivantes

$$A_{ijkl} = A_{jikl}, \quad \langle \underline{\underline{A}} \rangle = \underline{\underline{1}} \quad (E.15)$$

1.2.2. Homogénéisation

L'étape de l'homogénéisation permet la détermination de la relation entre les contraintes macroscopiques et les déformations macroscopique afin de déterminer les propriétés élastiques effectives du matériau homogène.

- Contraintes homogènes au contour :

Le comportement local est défini par la relation

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(x) = \underline{\underline{S}}(x) : \underline{\underline{\sigma}} \quad (E.16)$$

où $\underline{\underline{S}}(x)$ est le tenseur de souplesse local.

La résolution du problème de localisation permet de déterminer le tenseur de souplesse effectif $\underline{\underline{S}}^{eff}$

$$\underline{\underline{E}} = \langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \langle \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{B}} \rangle : \underline{\underline{\Sigma}} = \underline{\underline{S}}^{eff} : \underline{\underline{\Sigma}} \quad (E.17)$$

- Déformations homogènes au contour

De façon similaire, la résolution du problème de localisation permet de déterminer le tenseur d'élasticité effectif $\underline{\underline{C}}^{eff}$ sous la forme

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle = \langle \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{A}} \rangle : \underline{\underline{E}} = \underline{\underline{C}}^{eff} : \underline{\underline{E}} \quad (E.18)$$

où $\underline{\underline{C}}$ est le tenseur d'élasticité local.

2. Problèmes d'inclusion et d'inhomogénéité

2.1. Problème de l'inclusion d'Eshelby

Le problème de l'inclusion d'Eshelby consiste à considérer un matériau homogène et infini (milieu de référence) à déformation nulle à l'infini dans lequel une inclusion est soumise à une déformation libre de contrainte $\underline{\underline{\varepsilon}}^L$. La matière autour de l'inclusion constraint cette dernière et la déformation résultante $\underline{\underline{\varepsilon}}^I$ est donnée par

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^I = \underline{\underline{S}}_0^{Esh} : \underline{\underline{\varepsilon}}^L, \quad \underline{\underline{S}}_0^{Esh} = \underline{\underline{R}}^0 : \underline{\underline{C}}^0 \quad (E.19)$$

Le tenseur d'Eshelby dépend uniquement des propriétés du milieu de référence. Pour

une matrice isotrope et une inclusion sphérique, il est aussi isotrope et est donné par

$$\frac{R^0}{\underline{\underline{\epsilon}}} = \frac{\beta^0}{2\mu^0} \underline{\underline{I}} + \frac{\alpha^0}{2k^0} \underline{\underline{K}} \quad (\text{E.20})$$

Avec

$$\beta^0 = \frac{6(k^0 + 2\mu^0)}{5(3k^0 + 4\mu^0)}, \alpha^0 = \frac{3k^0}{3k^0 + 4\mu^0} \quad (\text{E.21})$$

2.2. De l'inclusion à l'inhomogénéité

Considérons maintenant le cas d'une inclusion soumise à une déformation libre $\underline{\underline{\epsilon}}^L$ dans un milieu infini soumis à une déformation macroscopique $\underline{\underline{E}}_0$. Le problème à résoudre revient à une superposition de deux problèmes : (i) problème de d'Eshelby et (ii) problème d'une inclusion uniforme sans déformation libre soumise à $\underline{\underline{E}}_0$. La déformation de l'inclusion est alors exprimée en fonction de la déformation macroscopique par

$$\underline{\underline{\epsilon}}_I = \left[\frac{1}{\underline{\underline{\epsilon}}} + \frac{R^0}{\underline{\underline{\epsilon}}} : \left(\frac{\underline{\underline{C}}_I}{\underline{\underline{\epsilon}}} - \frac{\underline{\underline{C}}_0}{\underline{\underline{\epsilon}}} \right) \right]^{-1} : \left(\left[\frac{1}{\underline{\underline{\epsilon}}} + \frac{R^0}{\underline{\underline{\epsilon}}} : \left(\frac{\underline{\underline{C}}_I}{\underline{\underline{\epsilon}}} - \frac{\underline{\underline{C}}_0}{\underline{\underline{\epsilon}}} \right) \right]^{-1} \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{E}} \quad (\text{E.22})$$

Les propriétés élastiques effectives du milieu homogène équivalent sont exprimées par

$$\frac{\underline{\underline{C}}^{est}}{\underline{\underline{\epsilon}}} = \langle \underline{\underline{C}} : \left[\frac{1}{\underline{\underline{\epsilon}}} + \frac{R^0}{\underline{\underline{\epsilon}}} : \left(\frac{\underline{\underline{C}}_I}{\underline{\underline{\epsilon}}} - \frac{\underline{\underline{C}}_0}{\underline{\underline{\epsilon}}} \right) \right]^{-1} \rangle : \langle \left[\frac{1}{\underline{\underline{\epsilon}}} + \frac{R^0}{\underline{\underline{\epsilon}}} : \left(\frac{\underline{\underline{C}}_I}{\underline{\underline{\epsilon}}} - \frac{\underline{\underline{C}}_0}{\underline{\underline{\epsilon}}} \right) \right]^{-1} \rangle^{-1} \quad (\text{E.23})$$

En particulier,

$$\begin{cases} k^{est} = \langle k[1 + \alpha^0(k - k^0)]^{-1} \rangle \langle [1 + \alpha^0(k - k^0)]^{-1} \rangle^{-1} \\ \mu^{est} = \langle \mu[1 + \beta^0(\mu - \mu^0)]^{-1} \rangle \langle [1 + \beta^0(\mu - \mu^0)]^{-1} \rangle^{-1} \end{cases} \quad (\text{E.24})$$

3. Méthode d'auto-cohérence

Le schéma auto-cohérent suppose que chaque inclusion est noyée dans le composite homogénéisé. Le milieu de référence prend alors les propriétés effectives du matériau homogène c.à.d.

$$(k^{est}, \mu^{est}) = (k^0, \mu^0) \quad (\text{E.25})$$

On aura donc un problème implicite car les propriétés effectives μ^{est} et μ^{est} sont auto-dépendantes. On se ramène à résoudre par la méthode du point fixe un système de type

$$f(x) = x \quad (\text{E.26})$$

avec $x = (k^{est}, \mu^{est})$ est l'inconnu (figure E.2).

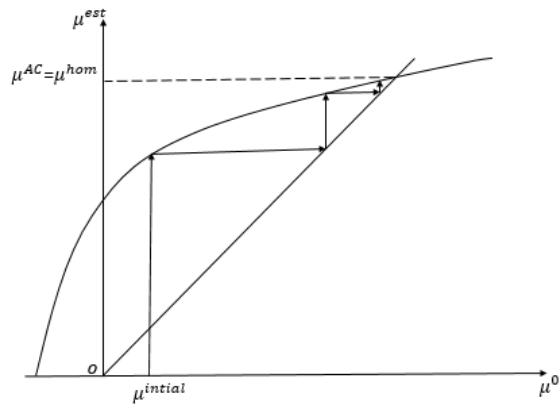


Figure E.2: Détermination graphique de μ_{hom} à fractions volumiques constantes

Nomenclature

Modèle électrochimique

μ_i	Potentiel chimique [$J \cdot mol^{-1}$].
$\tilde{\mu}_i$	Potentiel électrochimique [$J \cdot mol^{-1}$].
ϕ	Potentiel électrique [V].
a_k	Activité chimique [1].
z_k	Nombre de charge (nombre positif) [1].
F	Constante de Faraday: charge globale d'une mole de charges élémentaires, égale à 96485 [$C \cdot mol^{-1}$].
R	Constante des gaz parfaits, égale à 8.3144621 [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$].
i_e	Courant de l'électrolyte [$A \cdot m^{-2}$].
T	Température ambiante [K].
i_k	Courant de l'espèce k [$A \cdot m^{-2}$].
N_k	Flux de l'espèce k [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$].
dn_k	Variation de la quantité de la matière de l'ion k [mol].
c_k	Concentration de l'ion k [$mol \cdot m^{-3}$].
v_k	Vitesse de l'ion k [$m \cdot s^{-1}$].
ε_e	Porosité de l'électrode [1].
M_k	Mobilité de l'espèce k [$mol \cdot m^2 \cdot s^{-1} \cdot J^{-1}$].
D_k	Coefficient de diffusion de l'ion k [$m^2 \cdot s^{-1}$].
$D_k^{inf.dil}$	Coefficient de diffusion de l'ion k en solution diluée [$m^2 \cdot s^{-1}$].
D_k^{app}	Coefficient de diffusion apparent pour les solutions concentrées [$m^2 \cdot s^{-1}$].
$i_k^{inf.dil}$	Courant de l'ion k en cas de solution infiniment diluée [$A \cdot m^{-2}$].
i_k^{conc}	Courant de l'ion k en cas de solution concentrée [$A \cdot m^{-2}$].
γ_k	Coefficient d'activité. Il est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour les solutions idéales [1].

i_k	Courant de l'ion k [$A \cdot m^{-2}$].
N_k	Flux de l'ion k [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$].
c_+	Concentration des cations [$mol \cdot m^{-3}$].
c_-	Concentration des anions [$mol \cdot m^{-3}$].
c_e	Concentration de l'électrolyte [$mol \cdot m^{-3}$].
D_+^{app}	Coefficient de diffusion apparent des cations [$m^2 \cdot s^{-1}$].
D_-^{app}	Coefficient de diffusion apparent des anions [$m^2 \cdot s^{-1}$].
$D_+^{inf.dil}$	Coefficient de diffusion en solution infiniment diluée des cations [$m^2 \cdot s^{-1}$].
$D_-^{inf.dil}$	Coefficient de diffusion en solution infiniment diluée des anions [$m^2 \cdot s^{-1}$].
z_+	Nombre de charge du cation [1].
z_-	Nombre de charge de l'anion [1].
t	Temps [s].
i_+	Courant des cations [$A \cdot m^{-2}$].
i_-	Courant des anions [$A \cdot m^{-2}$].
t_+	Nombre de transport des cations [$A \cdot m^{-2}$].
D_{\pm}^{eff}	Coefficient de diffusion effectif pour tenir compte des espèces négatives et positives [$m^2 \cdot s^{-1}$].
R_+	Source/puits des cations [$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$].
R_-	Source/puits des anions [$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$].
a_p	L'aire de la surface de la matière active par unité de volume de l'électrode [m^{-1}].
ε_s	Fraction volumique de la matière active [1].
R_p	Rayon des particules de l'électrode [m].
K_{\pm}^{eff}	Conductivité effective de l'électrolyte dans la solution binaire [$S \cdot m^{-1}$].
ϕ_e	Potentiel électrique de l'électrolyte [V].
$f \pm$	Coefficient d'activité molaire moyen [1].
τ_t	Tortuosité [1].
$Brugg$	Coefficient de Bruggeman [1].
K_D	Conductivité par diffusion de l'électrolyte [$A \cdot m^{-1}$].
K_e^{eff}	Conductivité effective de l'électrolyte dans l'électrode poreuse [$S \cdot m^{-1}$].
M_{mol}	Masse molaire de lithuim [$kg \cdot mol^{-1}$].

$N_{massique}$	Flux massique de lithium [$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$].
N	Flux molaire de lithium [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$].
D_s	Coefficient de diffusion dans la phase solide [$m^2 \cdot s^{-1}$].
$c_{s,i}$	Concentration de Lithium en phase solide [$mol \cdot m^{-3}$].
$c_{s,i,0}$	Concentration initiale de Lithium en phase solide [$mol \cdot m^{-3}$].
r	Coordonnée radiale en système sphérique [m].
$R_{p,i}$	Rayon des particules dans l'électrode i [m].
i_s	Vecteur de densité de courant dans la phase solide [$A \cdot m^{-2}$].
K_s^{eff}	Conductivité électronique de l'électrode poreuse [$S \cdot m^{-1}$].
ϕ_s	Potentiel électronique de la phase solide [V].
x_k	Proportion du composant k [1].
$K_{s,k}$	Conductivité électronique du composant k [$S \cdot m^{-1}$].
j_n	Densité de courant de transfert de charge ou d'échange [$A \cdot m^{-2}$].
j_0	Densité du courant d'échange de la réaction à l'équilibre [$A \cdot m^{-2}$].
j_a	Courant anodique [$A \cdot m^{-2}$].
j_c	Courant cathodique [$A \cdot m^{-2}$].
α	Coefficient de transfert anodique [1].
$c_{s,i,max}$	Concentration maximale de lithium atteinte dans la particule [$mol \cdot m^{-3}$].
$c_{s,i,surf}$	Concentration de lithium à la surface de la particule [$mol \cdot m^{-3}$].
c_e	Concentration de l'électrolyte [$mol \cdot m^{-3}$].
η	Surtension [V].
k	Constante de vitesse de la réaction [$m \cdot s^{-1}$].
k_c	Constante de vitesse de la réaction cathodique [$m \cdot s^{-1}$].
k_a	Constante de vitesse de la réaction anodique [$m \cdot s^{-1}$].
ϕ_s	Potentiel de la phase solide [V].
ϕ_e	Potentiel de l'électrolyte [V].
\vec{E}	champ électrique [V].
R_k	Production locale [$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$].
K_{\pm}^{eff}	Coefficient de conductivité pour un électrolyte pur [$S \cdot m^{-1}$].
N_0	Flux sur la frontière des particules [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$].
α_a	Coefficient de transfert anodique [1].

α_c	Coefficient de transfert cathodique [1].
U_p^θ	Potentiel standard de l'électrode [V].
x	Coordonnée selon l'épaisseur de la cellule [m].
$L_{electrode}$	Epaisseur de l'électrode [m].
ε_{binder}	Fraction du liant dans l'électrode [1].
ε_{carbon}	Fraction du conducteur dans l'électrode [1].
SC	Densité massique spécifique de la capacité du matériau [$mAh \cdot g^{-1}$].
V_{min}	Tension minimale de décharge [V].
I_{1C}	Densité du courant de décharge 1C [V].
A	Section de l'électrode [A].
SOC_{cell}	Etat de charge de la cellule [1].
SOC_i	Etat de charge de lithium dans le matériau i de l'électrode [1].
$SOC_{min,i}$	Stœchiométrie minimale de lithium dans le matériau i [1].
$SOC_{max,i}$	Stœchiométrie minimale de lithium dans le matériau i [1].
Etat thermomécanique de la particule	
$\underline{\underline{\varepsilon}}^e$	Tenseur de déformation élastique [1].
$\underline{\underline{\varepsilon}}_{ch}$	Tenseur de déformation chimique [1].
$\underline{\underline{\varepsilon}}_{th}$	Tenseur de déformation thermique [1].
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	Tenseur de déformation totale [1].
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tenseur des contraintes [MPa].
σ_{rr}	Contraintes radiales [MPa].
$\sigma_{\theta\theta}, \sigma_{\varphi\varphi}$	Contraintes tangentielles [MPa].
E	Module de Young [GPa].
ϑ	Coefficient de Poisson [1].
K	Module de compressibilité [$J \cdot m^{-3}$].
β	Volume molaire partiel linéaire pour un matériau isotrope [$m^3 \cdot mol^{-1}$]. Il est lié au volume molaire partiel par la relation $\beta = \frac{\Omega}{3}$.
$tr()$	Opérateur trace [1].
ρ_m	Densité du matériau hôte [$kg \cdot m^{-3}$].
\mathcal{M}_m	Masse molaire du matériau hôte [$kg \cdot mol^{-1}$].
$\underline{\underline{C}}$	Tenseur d'élasticité [MPa].
T_0	Température initiale [K].

C_p	Capacité calorifique [$\text{J. kg}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$].
\underline{q}	Flux de chaleur sur la particule [$\text{J. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$].
r	Densité de chaleur totale [$\text{J. m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$].
f	Densité des forces volumiques [N. m^{-3}].
k_{ch}	Coefficient chimique [$\text{J. mol}^{-2} \cdot \text{m}^3$].
ρS	Densité volumique d'entropie [J. m^{-3}].
ρS_0	Densité volumique initiale d'entropie [J. m^{-3}].
$\rho \Psi$	Densité volumique de l'énergie libre [J. m^{-3}].
\mathcal{D}	Potentiel thermodynamique de dissipation [J. m^{-3}].
ρL	Densité volumique du Lagrangien [J. m^{-3}].
α	Coefficient d'expansion thermique [k^{-1}].
μ_0	Potentiel chimique de référence [J. mol^{-1}].
j	Flux des espèces dans l'électrolyte [$\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$].
J	Flux des espèces sur la surface de la particule [$\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$].
\underline{n}	Vecteur normal sortant [].
k	Coefficient de conduction thermique [$\text{W. m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$].
Q_h	Dissipation totale par effet Joule [W. m^{-3}].
Q_{rev}	Dissipation réversible par effet Joule [W. m^{-3}].
Q_{irrev}	Dissipation irréversible par effet Joule [W. m^{-3}].
$\Omega(t)$	Configuration actuelle.
Ω_0	Configuration de référence.
$\partial\Omega(t)$	Frontières de la configuration actuelle.
dv	Volume élémentaire [m^3].
ds	Surface élémentaire [m^2].
\underline{X}	Position du point matériel dans la configuration de référence [m].
\underline{x}	Position du point matériel dans la configuration actuelle [m].
$\partial\Omega_\sigma$	Frontières où les contraintes sont imposées.
$\partial\Omega_\varepsilon$	Frontières où les déplacements sont imposés.
$\partial\Omega_T$	Frontières où la température est imposée.
$\partial\Omega_q$	Frontières où les flux thermiques sont imposés.
$\partial\Omega_j$	Frontières où les flux d'espèces sont imposés.
$\partial\Omega_c$	Frontières où la concentration est imposée.

j_{cov}	Courant des réactions parasites au niveau de zones ayant des micropores [$A.m^{-2}$].
$j_{kin,cov}$	Courant cinétique des réactions parasites au niveau de zones ayant des micropores en absence de limitation de transport de masse [$A.m^{-2}$].
$j_{lim,cov}$	Courant maximal des réactions parasites dans les zones ayant des micropores dues à des limitations de transport [$A.m^{-2}$].
j_{crd}	Courant des réactions parasites au niveau de zones ayant des macrospores [$A.m^{-2}$].
$j_{kin,crd}$	Courant cinétique des réactions parasites au niveau de zones ayant des macrospores en absence de limitation de transport de masse [$A.m^{-2}$].
$j_{lim,crd}$	Courant maximal des réactions parasites dans les zones ayant des macrospores dues à des limitations de transport [$A.m^{-2}$].
ε_{cov}	Porosité des zones ayant des micropores [1].
ε_{crd}	Porosité des zones ayant des macrospores [1].
$j_{loc,0}$	Densité du courant d'échange des réactions parasites [$A.m^{-2}$].
α_{sei}	Coefficient de transfert anodique des réactions parasites [1].
η_{sei}	Surtension due aux réactions parasites [V].
c_{EC}	Concentration du solvant EC dans la couche SEI [$mol.m^{-3}$].
D_{cov}	Coefficient de diffusion d'EC dans les zones de la SEI ayant des micropores [$m^2.s^{-1}$].
D_{crd}	Coefficient de diffusion d'EC dans les zones de la SEI ayant des macrospores [$m^2.s^{-1}$].
δ	Epaisseur de la couche SEI [nm].
τ_{cov}	Tortuosité des zones de la SEI ayant des micropores [1].
τ_{crd}	Tortuosité des zones de la SEI ayant des macrospores [1].
a_{crd}	Facteur de proportionnalité [1].
K_{crd}	Facteur d'expansion (taux de gonflement) [1].
K	Taux de variation du volume de la particule pendant la charge par rapport à la stoechiométrie du lithium dans la particule du graphite [1].
$j_{1C,loc}$	Densité locale du courant de décharge de la couche SEI [$A.m^{-2}$].
A_{active}	Aire de la surface de la matière active [m^2].
i_{1c}	Densité surfacique du courant de décharge pour une décharge complète pendant 1 heure [$A.m^{-2}$].
I_{1c}	Courant pour une décharge complète pendant 1 heure [A].

$Q_{batterie}$	Capacité totale de la batterie [Ah].
$t_{decharge}$	Temps nécessaire pour une décharge complète de la batterie [s].
Q_{sei}^{tot}	Capacité totale perdue de la cellule [C].
Q_{sei}	Densité de la capacité totale perdue de la cellule [$C \cdot m^{-3}$].
Q_{sei}^{surf}	Densité surfacique de la capacité perdue de la cellule [$C \cdot m^{-2}$].
$V_{electrode}$	Volume de l'électrode [m^3].
c_{sei}	Concentration des produits des réactions parasites dans la couche SEI [$mol \cdot m^{-3}$].
J	Courant d'échange non dimensionnel [1].
$I_{s,0}$	Courant d'échange des réactions parasites [A].
$i_{s,0}$	Densité surfacique du courant d'échange des réactions parasites [$A \cdot m^{-2}$].
H	Facteur relatif d'expansion [1].
j_{sei}	Courant d'échange des réactions parasites à la surface des particules [$A \cdot m^{-2}$].
f	Paramètre de fréquence du modèle de durée de vie [s^{-1}].
I_{sei}	Courant total d'échange des réactions parasites dans l'électrode négative [A].
M_{sei}	Masse molaire de la couche SEI [$kg \cdot mol^{-1}$].
ν_{Li}	Stoechiométrie du lithium solide dans la couche SEI [1].
ρ_{sei}	Densité de la couche SEI [$kg \cdot m^{-3}$].
r_{sei}	Résistance électrique de la couche SEI [$\Omega \cdot m^{-2}$].
κ_{sei}	Conductivité électrique de la couche SEI [$S \cdot m^{-1}$].
U_{sei}^{θ}	Potentiel d'équilibre de la couche SEI [V].
δ_0	Epaisseur initiale de la couche SEI [nm].

Thermomécanique de la couche SEI

z	Variable d'état d'endommagement [1].
$\underline{\varepsilon}_1$	Déformation totale du matériau sain [1].
$\underline{\varepsilon}_2$	Déformation totale du matériau endommagé [1].
$\underline{\varepsilon}_1^e$	Déformation élastique du matériau sain [1].
$\underline{\varepsilon}_2^e$	Déformation élastique du matériau endommagé [1].
$\underline{\varepsilon}_1^{th}$	Déformation thermique du matériau sain [1].
$\underline{\varepsilon}_2^{th}$	Déformation thermique du matériau endommagé [1].

θ	Trace du tenseur de déformation [1].
\underline{e}	Partie déviatorique du tenseur de déformation élastique du matériau sain [1].
\underline{f}	Partie déviatorique du tenseur de déformation élastique du matériau endommagé [1].
Ψ_1	Energie de déformation élastique du matériau sain [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$].
Ψ_2	Energie de déformation élastique du matériau endommagé [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$].
μ_1	Module de cisaillement du matériau sain [MPa].
μ_2	Module de cisaillement du matériau endommagé [MPa].
K	Module de compressibilité [MPa].
ρ_1	Densité du matériau sain [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].
ρ_2	Densité du matériau endommagé [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].
$C_{p,1}$	Capacité calorifique du matériau sain [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$].
$C_{p,2}$	Capacité calorifique du matériau endommagé [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$].
$S_{0,1}$	Densité massique de l'entropie du matériau sain [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$].
$S_{0,2}$	Densité massique de l'entropie du matériau endommagé [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$].
α_1	Coefficient d'expansion thermique du matériau sain [K^{-1}].
α_2	Coefficient d'expansion thermique du matériau endommagé [K^{-1}].
$\underline{\underline{\varepsilon}}^d$	Partie déviatorique du tenseur de déformation totale [1].
$\underline{\underline{\sigma}}^d$	Partie déviatorique du tenseur de contraintes [MPa].
\mathcal{A}_z	Force thermodynamique associée à l'endommagement [MPa].
η	Rapport entre le coefficient de cisaillement du matériau sain et celui du matériau endommagé [1].
\mathcal{K}	Energie dissipé par unité de masse suite à la perte locale de la rigidité [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$].
$E(0)$	Norme de la déformation limite de l'endommagement d'un matériau totalement sain [1].
$N_{particles}$	Nombre de particules dans une électrode [1].
$A_{active,0}$	Aire de la surface de la matière active avant la formation de la couche SEI [m^2].
$\underline{\underline{F}}^g$	Gradient de transformation associé à l'expansion plane de la couche SEI sur la surface de la particule [1].
λ_{\perp}^g	Etirement de couche SEI sur la surface de la particule [1].

$\underline{\underline{C}}_B^g$	Tenseur de dilatation [1].
$\underline{\underline{E}}_B^g$	Tenseur de déformation de Green-Lagrange [1].
θ^g	Le taux de croissance de surface [1].
$\underline{\underline{\varepsilon}}_B^g$	Déformation due à l'expansion de la SEI dans la base locale B' [1].
Ψ^g	Densité massique de l'énergie libre de l'expansion de la SEI [$J \cdot kg^{-1}$].
H^g	Module chimique d'expansion de la couche SEI [$MJ \cdot m^3$].
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	Tenseur de déformation de l'expansion de la SEI dans la base globale [1].
\mathcal{A}_g	Force thermodynamique associée à l'expansion de la couche SEI [MPa].
κ	Paramètre d'évolution de la croissance de la SEI [$m^3 \cdot MJ^{-1} s^{-1}$].
θ_{max}^g	Expansion maximale de la couche SEI sur la surface de la particule [1].
$\varepsilon_{l,sei}$	Porosité de la couche SEI [1].
μ_l	Module de cisaillement de l'électrolyte [MPa].
E_l	Module d'Young de l'électrolyte [MPa].
ν_l	Coefficient de Poisson de l'électrolyte [1].
k_{EC}	Constante de vitesse des réactions parasites [$m \cdot s^{-1}$].
c_{EC}^0	Concentration initiale de EC dans la couche SEI [$mol \cdot m^{-3}$].
$\varepsilon_{sei}(z)$	Porosité de la SEI qui dépend de l'état d'endommagé local [1].
$\underline{\underline{\varepsilon}}_{\underline{\underline{1}}}^{vol}$	Tenseur de déformation volumique de la couche SEI [1].
$\underline{\underline{\varepsilon}}_1^{vol}$	Tenseur de déformation volumique du matériau sain [1].
$\underline{\underline{\varepsilon}}_2^{vol}$	Tenseur de déformation volumique du matériau endommagé [1].
D_{saine}	Coefficient de diffusion de EC dans le matériau sain [$m^2 \cdot s^{-1}$].

Modèle simplifié de gonflement

V^{Pouch}	Volume actuel de la cellule Pouch [m^3].
V_0^{Pouch}	Volume initial de la cellule Pouch [m^3].
NCE	Nombre de cellule électrochimiques dans la cellule Pouch [1].
V^{CE}	Volume actuel de la cellule électrochimique [m^3].
V_0^{CE}	Volume initial de la cellule électrochimique [m^3].

$V^{e, pos}$	Volume actuel de l'électrode positive [m^3].
$V_0^{e, pos}$	Volume initial de l'électrode positive [m^3].
$V^{e, neg}$	Volume actuel de l'électrode négative [m^3].
$V_0^{e, neg}$	Volume initial de l'électrode négative [m^3].
e^{Pouch}	Epaisseur actuel de la cellule Pouch [m].
e_0^{Pouch}	Epaisseur initial de la cellule Pouch [m].
V_0^{VER}	Volume initial du VER [m^3].
V^{VER}	Volume actuel du VER [m^3].
e^e	Epaisseur actuelle d'une électrode [m].
e_0^e	Epaisseur initiale d'une électrode [m].
ε_0	Porosité initiale d'une électrode [1].
ε	Porosité actuelle d'une électrode [1].
NP	Nombre de Particule dans un VER [1].
V^{Pores}	Volume actuel des pores dans un VER [m^3].
V_0^{pores}	Volume initial de Pores dans un VER [m^3].
V^P	Volume actuel d'une particule [m^3].
V_0^P	Volume initial d'une particule [m^3].
V_{neg}^{VER}	Volume actuel du VER de l'électrode négative [m^3].
$V_{0,neg}^{VER}$	Volume initial du VER de l'électrode négative [m^3].
V_{neg}^P	Volume actuel d'une particule dans l'électrode négative [m^3].
$V_{0,neg}^P$	Volume initial d'une particule dans l'électrode négative [m^3].
V_{pos}^{VER}	Volume actuel du VER de l'électrode positive [m^3].
$V_{0, pos}^{VER}$	Volume initial du VER de l'électrode positive [m^3].
V_{pos}^P	Volume actuel d'une particule dans l'électrode positive [m^3].
$V_{0, pos}^P$	Volume initial d'une particule dans l'électrode positive [m^3].
ε_{neg}	Porosité actuelle de l'électrode négative [1].
ε_{pos}	Porosité actuelle de l'électrode positive [1].
V_{neg}^{pores}	Volume actuel des pores dans l'électrode négative [m^3].
$V_{0, neg}^{pores}$	Volume initial des pores dans l'électrode négative [m^3].
V_{pos}^{pores}	Volume actuel des pores dans l'électrode positive [m^3].
$V_{0, pos}^{pores}$	Volume initial des pores dans l'électrode positive [m^3].
V_{tot}^{pores}	Volume actuel total des pores dans les deux électrodes [m^3].
$\tilde{c}_{s,av}^+$	Concentration moyenne effective en lithium de l'électrode

positive [$mol \cdot m^{-3}$].

$\bar{c}_{s,av}^{NMC}$	Concentration moyenne du lithium dans les particules NMC de l'électrode positive [$mol \cdot m^{-3}$].
$\bar{c}_{s,av}^{LMO}$	Concentration moyenne du lithium dans les particules LMO de l'électrode positive [$mol \cdot m^{-3}$].
Ω^+	Volume molaire partiel homogénéisé de l'électrode positive [$m^3 \cdot mol^{-1}$].
Ω^{NMC}	Volume molaire partiel homogénéisé de l'électrode positive [$m^3 \cdot mol^{-1}$].
Ω^{LMO}	Volume molaire partiel homogénéisé de l'électrode positive [$m^3 \cdot mol^{-1}$].

Modèle de cyclage basé sur d'homogénéisation

$\underline{\varepsilon}_0$	Tenseur de déformation imposé à l'infini [1].
k_0^+	Module de compressibilité du milieu de référence de l'électrode positive [MPa].
μ_0^+	Module de cisaillement du milieu de référence de l'électrode positive [MPa].
k_{est}^+	Module de compressibilité estimé de l'électrode positive [MPa].
μ_{est}^+	Module de cisaillement estimé de l'électrode positive [MPa].
k_{hom}^+	Module de compressibilité homogénéisé de l'électrode positive [MPa].
μ_{hom}^+	Module de cisaillement homogénéisé de l'électrode positive [MPa].
k_0^-	Module de compressibilité du milieu de référence de l'électrode négative [MPa].
μ_0^-	Module de cisaillement du milieu de référence de l'électrode négative [MPa].
k_{est}^-	Module de compressibilité estimé de l'électrode négative [MPa].
μ_{est}^-	Module de cisaillement estimé de l'électrode négative [MPa].
k_{hom}^-	Module de compressibilité homogénéisé de l'électrode négative [MPa].
μ_{hom}^-	Module de cisaillement homogénéisé de l'électrode négative [MPa].
k_0^{part}	Module de compressibilité du motif de la particule de l'électrode négative [MPa].
μ_0^{part}	Module de cisaillement du motif de la particule de l'électrode négative [MPa].
k_{est}^{part}	Module de compressibilité estimé du motif de la particule de

	l'électrode négative [MPa].
μ_{est}^{part}	Module de cisaillement estimé du motif de la particule de l'électrode négative [MPa].
k_{hom}^{part}	Module de compressibilité homogénéisé du motif de la particule de l'électrode négative [MPa].
μ_{hom}^{part}	Module de cisaillement homogénéisé du motif de la particule de l'électrode négative [MPa].
k_3^+, k_3^-	Module de compressibilité de l'électrolyte [MPa].
μ_3^+, μ_3^-	Module de cisaillement de l'électrolyte [MPa].
$\overline{tr\left(\underline{\underline{\varepsilon}}^j\right)}$	Moyenne sur l'inclusion i de l'électrode j de la trace de du tenseur de déformation dans la phase j [1].
$\overline{tr\left(\underline{\underline{\sigma}}^j\right)}$	Moyenne sur l'inclusion i de l'électrode j de la trace de du tenseur des contraintes dans la phase j [MPa].
$\overline{\langle tr\left(\underline{\underline{\varepsilon}}\right) \rangle}$	Moyenne sur l'électrode des traces de déformation moyennées sur les inclusions [1].
$\overline{\langle tr\left(\underline{\underline{\sigma}}\right) \rangle}$	Moyenne sur l'électrode des traces des contraintes moyennées sur les inclusions [MPa].
P	Pression extérieure sur l'inclusion [MPa].
Ω_i^j	Volume molaire partiel de l'inclusion i de l'électrode j [$m^3 \cdot mol^{-1}$].
$\tilde{c}_{i,av}^j(R)$	Concentration moyenne de lithium dans l'inclusion i de l'électrode j [$mol \cdot m^{-3}$].
k_i^j	Module de compressibilité de la phase i dans l'électrode j [MPa].
μ_i^j	Module de cisaillement de la phase i dans l'électrode j [MPa].
Ω_{hom}^{part}	Volume molaire partiel effectif du motif de la particule dans l'électrode négative [$m^3 \cdot mol^{-1}$].
Ω_{hom}^-	Volume molaire partiel effectif de l'électrode négative [$m^3 \cdot mol^{-1}$].
f_i^{part}	Fraction de la phase i dans le motif de particule de l'électrode négative [1].
R_1	Rayon de l'inclusion [m].
R_2	Rayon de la du motif de la particule de l'électrode négative (inclusion et la couche) [m].
e_{sei}	Epaisseur de la couche SEI [m].
$\underline{\underline{\Sigma}}^j$	Tenseur des contraintes homogénéisé de l'électrode j [MPa].
$\underline{\underline{\Sigma}}^{sep}$	Tenseur des contraintes du séparateur [MPa].
$\underline{\underline{\Sigma}}^{col\ j}$	Tenseur des contraintes du collecteur j [MPa].

$\underline{\underline{E}}^j$	Tenseur de déformation homogénéisé de l'électrode j [1].
$\underline{\underline{E}}_L^j$	Tenseur de dilatation libre homogénéisée de l'électrode j [1].
$\underline{\underline{E}}^{sep}$	Tenseur de déformation du séparateur [1].
$\underline{\underline{E}}^{col\ j}$	Teneur de déformation du collecteur j [1].
$\underline{\underline{C}}_{hom}^j$	Tenseur d'élasticité homogénéisé de l'électrode j [MPa].
$\underline{\underline{C}}^{sep}$	Tenseur d'élasticité du séparateur [MPa].
$\underline{\underline{C}}^{col\ j}$	Tenseur d'élasticité du collecteur j [MPa].
Σ	Pression homogène appliquée sur la cellule Pouch [MPa].
Σ_{zz}^i	Composante zz du tenseur de contrainte du composant i [MPa].
e_{zz}^{cell}	Variation de l'épaisseur de la cellule Pouch dans la direction z [m].
f_{i0}^j	Fraction volumique initiale de la phase i dans l'électrode j [1].
f_i^j	Fraction volumique actuelle de la phase i dans l'électrode j [1].
$\underline{\varepsilon}_I$	Tenseur de déformation dans l'inclusion I [1].
σ_{3H}^j	Pression hydrostatique de l'électrolyte dans l'électrode j [MPa].

Références

- [1] Ministère de la transition écologique et solidaire, <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/changement-climatique>, site web consulté en 23 Janvier (2019).
- [2] Ministère de la transition écologique et solidaire, 'Motorisations des véhicules légers neufs Émissions de CO₂ et bonus écologique Octobre 2018',<https://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/publication/web/14>, Numéro 141, Novembre (2018).
- [3] France stratégie, Les politiques publiques en faveur des véhicules à très faibles émissions, Rapport mai (2018).
- [4] J. Vetter, P. Novak, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Moller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources*, 147, 269–281, (2005).
- [5] B. Rieger, S. Schlueter, S.V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, A. Jossen, *Journal of Energy Storage*, 6, 213–221, (2016).
- [6] N. Zhang, H. Tang, *Journal of Power Sources*, 218, 52-55, (2012).
- [7] K.-Y. Oh, J. B. Siegel, L. Secondo, S. U. Kim, N. A. Samad, J. Qin, D. Anderson, K. Garikipati, A. Knobloch, B. I. Epureanu, C. W. Monroe, A. Stefanopoulou, *Journal of Power Sources*, 267, 197 (2014).
- [8] K.-Y. Oh, B.I. Epureanu, *Journal of Power Sources*, 86–96, (2016).
- [9] J. H. Lee, H. M. Lee, S. Ahnn, *Journal of Power Sources*, 119–121, 833–837 (2003).
- [10] R. Fu, M. Xiao, S.-Y. Choe, *Journal of Power Sources*, 224, 211-224, (2013).
- [11] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, *Journal of Power Sources*, 73, 97–98, 73, (2001).
- [12] R. A. Huggins, W. D. Nix, *Solid State Ionics*, 6, 57–63, (2000).

- [13] J. Cannarella, C. B. Arnold, *Journal of Power Sources*, 245, 745-751, (2014).
- [14] S. Kalnaus, K. Rhodes, C. Daniel, *Journal of Power Sources*, 196, 8116-8124, (2011).
- [15] M. Doyle, *Journal of the Electrochemical Society*, 140(6), 1526, (1993).
- [16] R. E. Garcia, Y. M. Chiang, W. C. Carter, P. Limthongkul, C. M. Bishop, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 255, (2005).
- [17] R. E. Garcia, Y. M. Chiang, *Journal of the Electrochemical Society*, 154(9), 856–64, (2007).
- [18] S. Golmon, K. Maute, M. L. Dunn, *Computers and Structures*, 87, 1567–1579, (2009).
- [19] J. Christensen, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, 153(6), A1019, (2006).
- [20] J. Christensen, J. Newman, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 293-319, (2006).
- [21] J. Christensen, *Journal of the Electrochemical Society*, 157(3), A366, (2010).
- [22] X. Zhang, W. Shyy, AM Sastry, *Journal of the Electrochemical Society*, 154(10), 910–6, (2007).
- [23] X. Zhang, W. Shyy, AM Sastry, *Journal of the Electrochemical Society*, 155(7), 542–52, (2008).
- [24] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, 196 (1), 13-24, (2011).
- [25] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 2490, (1993).
- [26] J. N. Reimers, J.R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, 2091, (1992).
- [27] C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, M. Pecht, *Journal of Power Sources*, 297, 113-120, (2015).
- [28] B. Rieger, S. V. Erhard, K. Rumpf, A. Jossen, *Journal of The Electrochemical Society*, 163(8), A1566-A1575, (2016).
- [29] I. Laresgoiti, S. Kabitz, M. Ecker, D. U. Sauer, *Journal of Power Sources*, 300, 112-122, (2015).
- [30] K. Takahashi, V. Srinivasan, *Journal of the Electrochemical Society*,

162(4), A635-A645, (2015).

- [31] S. J. Harris, R. D. Deshpande, Y. Qi, I. Dutta, Y.- T. Cheng, *Journal of Materials Research*, 25, 1433-1440, (2010).
- [32] S. A. Roberts, V. E. Brunini, K. N. Long, A. M. Grillet, *Journal of the Electrochemical Society*, 161(11), F3052-F3059, (2014).
- [33] D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 89, 206, (2000).
- [34] E. Markovich, G. Salitra, M. Levi, D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 146(1-2), 146-150, (2005).
- [35] E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, D. Bar-Tov, *Journal of the Electrochemical Society*, 145(10), 3482-3486, (1998).
- [36] E. Rejovitzky, C. V. DiLeo, L. Anand, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 78, 210–230, (2015).
- [37] V. A. Agubra, J. W. Fergus, R. Fu, S.-Y. Choe, *Electrochimica Acta*, 149, 1–10, (2014).
- [38] K. Tasaki, *Journal of the Electrochemical Society*, 156, A1019, (2009).
- [39] K. Tasaki, S. J. Harris, *Journal of Physical Chemistry, C* 114, 8076, (2010).
- [40] R. Imhof, P. Novak, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1081–1087, (1998).
- [41] S. Tan, Z. Zhang, Y. Li, Y. Li, J. Zheng, Z. Zhou, Y. Yang, *Journal of the Electrochemical Society*, 160(2), A285-A292, (2013).
- [42] J. Xu, Y. Hu, T. Liu, X. Wu, *Nano Energy*, 5, 67-73, (2014).
- [43] E. Peled, *Journal of the Electrochemical Society*, 126, 2047-2051, (1979).
- [44] J. Christensen, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, 151, A1977-A1988, (2004).
- [45] A. Mukhopadhyay, A. Tokranov, X. Xiao, B. W. Sheldon, *Electrochimica Acta*, 66, 28– 37, (2012).
- [46] Z. Zhang, D. Fouchard, J. R. Rea. *Journal of Power Sources*, 70, 16, (1998).
- [47] H. Maleki, G. P. Deng, A. Anani, J. Howard, *Journal of the Electrochemical Society*, 146(9) 3224, (1999).
- [48] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, K. Kinoshita, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(4), A42, (2001).
- [49] K. Xu, *Chemical Revue*, 104, 4303, (2004).

- [50] N. Zhang, H. Tang, L. Zhang, A. Trifonova, *Journal of the Electrochemical Society*, 162(10), A2152-A2156, (2015).
- [51] P. Arora, Z. Zhang, *Chemical Revue*, 104, 4419-4462, (2004).
- [52] J. Cannarella, C. B. Arnold, *Journal of Power Sources*, 226, 149, (2013).
- [53] C. Peabody, C. B. Arnold, *Journal of Power Sources*, 196, 8147– 8153, (2011).
- [54] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, *Journal of Power Sources*, 104(2), 260-264, (2002).
- [55] G. Han, Bing Li, Z. Ye, C. Cao, S. Guan, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 12963-12973, (2012).
- [56] X. Wang, Y. Sone, G. Segami, H. Naito, C. Yamada, K. Kibe, *Journal of the Electrochemical Society*, 154, A14, (2007).
- [57] X. Wang, Y. Sone, S. Kuwajima, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 A273, (2004).
- [58] D. Shi, X. Xiao, X. Huang, H. Kia, *Journal of Power Sources*, 196, 8129-8139, (2011).
- [59] C. Dudézert, Y. Reynier, J.-M. Duffault, S. Franger, *Materials Science and Engineering: B*, 213, 1-198 (2016).
- [60] K.-Y. Oh, B. I. Epureanu, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, *Journal of Power Sources*, 310, 118, (2016).
- [61] P.M. Gomadam, J.W. Weidner, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, A179-A186, (2006).
- [62] A. Salvadori, E. Bosco, D. Grazioli, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 65, 114–137, (2014).
- [63] T. R. Garrick, K. Kanneganti, X. Huang, J. W. Weidner, *Journal of The Electrochemical Society*, 161(8), E3297-E3301, (2014).
- [64] T. R. Garrick, X. Huang, V. Srinivasan, J. W. Weidner, *Journal of The Electrochemical Society*, 164(11), E3552-E3558, (2017).
- [65] T. R. Garrick, K. Higa, S. Wu, Y. Dai, X. Huang, V. Srinivasan, J. W. Weidner, *Journal of The Electrochemical Society*, 164(11), E3592-E3597, (2017).
- [66] J. Newman, *Electrochemical Systems*, Book, 2nd ed, New York: Prentice Hall, (1991).

- [67] J. Newman, J. W. Tirdemann, AIChE Journal, 21, 25-41, (1975)
- [68] Fuller, M. Doyle, J. Newman, Journal of the Electrochemical Society, 141(1), 1-10, (1994).
- [69] R. E. White, Mathematical Modeling of Lithium-Ion Cells Using COMSOL, presentation September 7, (2017).
- [70] C. EDOUARD, Vieillissement des batteries Li-ion de traction: des mécanismes vers le vieillissement accéléré, thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, (2015).
- [71] T. R. Ferguson, Lithium-ion Battery Modeling Using Non-equilibrium Thermodynamics, These de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, (2014).
- [72] T. B Reddy, Lindens Handbook of batteries, Book, McGraw-Hill Education, fourth edition, (2011).
- [73] C. lefrou, P. fabry, J-C Poignet, Electrochimie - Concepts fondamentaux illustrés, Book, nouvelle édition, EDP Sciences, (2013).
- [74] Verchier, Yann, De l'oxydoréduction à l'électrochimie, Book, Ellipses, (2006).
- [75] M. Masmoudi, Z. Moumni, F. Bidault, Journal of the Electrochemical Society, 166 (3), A5445-A5461, (2019).
- [76] P. Albertus, J. Christensen, J. Newman, J. Electrochem. Soc., 156, A606 (2009).
- [77] S. Renganathan, G. Sikha, S. Santhanagopalan, and R. E. White, Journal of the Electrochemical Society, 157, A155 (2010).
- [78] L. Anand, J. of the Mechanics and Physics of Solids, 60, 1983 (2012).
- [79] L. Anand, International Journal of Solids and Structures, 48, 962 (2011).
- [80] X. Zhang, Z. Zhong, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 107, 49 (2017).
- [81] H. Maitournam, Matériaux et structures anélastiques, Book, Edition de l'Ecole polytechnique, (2016).
- [82] M. Peigney, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 111, 530 (2018).
- [83] COMSOL Multiphysics 5.3a, Reference Manual, section 3D with translational degrees of freedom "3-2-1 approach", (2017).

- [84] X. Zhou, H. Wang and S. Yu, *Nuclear Engineering and Design*, 241, 752 (2011).
- [85] W. Wu, X. Xiao, X. Huang, *Electrochimica Acta*, 83, 227 (2012).
- [86] G. Liang, Y. Zhang, Qi Han, Z. Liu, Z. Jiang, S. Tian, *Journal of Power Sources*, 342, 836 (2017).
- [87] L. Wu, X. Xiao, Y. Wen, J. Zhang, *Journal of Power Sources*, 336, 8 (2016).
- [88] E. J. Cheng, K. Hong, N. J. Taylor, H. Choe, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 3213 (2017).
- [89] K. Mukai, Y. Kishida, H. Nozaki and K. Dohmae, *Journal of Power Sources*, 224, 230 (2013).
- [90] Q. Wang, Q. Sun, P. Ping, X. Zhao, Jinhua Sun, Z. Lin, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 93, 896 (2016).
- [91] J. Parka, W. Lu, A. M. Sastry, *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A201 (2011).
- [92] M. Klinsmann, D. Rosato, M. Kamlah, R. M. McMeeking, *Journal of the Electrochemical Society*, 163, A102 (2016).
- [93] X. Xiao, W. Wu, X. Huang, *Journal of Power Sources*, 195, 7649 (2010).
- [94] O. Dolotko, A. Senyshyn, M.J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, *Journal of Power Sources*, 255, 197 (2014).
- [95] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1890 (1996).
- [96] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, 2, A243-A250, (2013).
- [97] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, (4) (2013).
- [98] A. Patil, V. Patil, D.W. Shin, J.-W. Choi, *Materials Research Bulletin*, 43, 1913-1942, (2008).
- [99] R. Fong, U. V. Sacken, J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 2009–2013, (1990).
- [100] P. Novak, F. Joho, R. Imhof, J. C. Panitz, O. Haas, *Journal of Power Sources*, 81, 212–216 (1999).
- [101] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chemistry of Materials*, 22, 587–603 (2010).

- [102] S. Jin An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D. L. Wood III, *Carbon*, 105, 52-76, (2016).
- [103] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, *Journal of Power Sources*, 127, 1-2, 58-64, (2004).
- [104] S. CHHOR, Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion, Thèse doctorale, Université de Grenoble, (2014).
- [105] P. Verma, P. Maire and P. Novák, *Electrochimica Acta*, 55, 6332, (2010).
- [106] S.J. Harris, P. Lu, *Journal of Physical Chemistry, C* 117, 6481-6492, (2013).
- [107] P. Lu, C. Li, E.W. Schneider, S. J. Harris, *Journal of Physical Chemistry, C* 118, 896-903, (2014).
- [108] X. Li, Y. Chen, C.C. Nguyen, M. Nie, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 (4), A576-A582, (2014).
- [109] D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 81, 95–111, (1999).
- [110] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, *Computational Materials*, 15, (2018).
- [111] S.-P. Kim, A.C.T.V. Duin, V.B. Shenoy, *Journal of Power Sources*, 196 (20), 8590-8597, (2011).
- [112] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, H. Yamin, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, 603 (1994).
- [113] C. R. Yang, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *Journal of Power Sources*, 72, 66 (1998).
- [114] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (3), A145-A153, (2009).
- [115] P. Ramadass, B. Haran, P. M. Gomadam, R. White, B. N. Popov, *Journal of the Electrochemical Society*, 151(2), A196-A203, (2004).
- [116] M. Safari, Vieillissement de batteries lithium-ion: Expériences et Modélisation, Thèse de doctorat, Amiens, (2011).
- [117] H. Ekstrom, G. Lindbergh, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (6), A1003-A1007, (2015)
- [118] G. Ning, R. E. White, B. N. Popov, *Electrochimica Acta*, 51, 2012–2022, (2006).
- [119] H. Shin, J. Park, S. Han, A. M. Sastry, W. Lu, *Journal of Power Sources*, 277, 169–179 (2015).

- [120] E. Zvereva, D. Caliste, P. Pochet, *Carbon*, 111, 789–795 (2017).
- [121] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, 196, 13–24, (2011).
- [122] M. W. Verbrugge, Y. Qi, D. R. Baker, Y.-T. Cheng, *Diffusion-Induced Stress within Core–Shell Structures and Implications for Robust Electrode Design and Materials Selection*, Book, *Advances in Electrochemical Sciences and Engineering*, (2015).
- [123] <https://www.comsol.com/blogs/guidelines-for-equation-based-modeling-in-axisymmetric-components/>, site web consulté en mai 2018.
- [124] Z. Moumni, *Sur la modélisation du changement de phase à l'état solide*, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Ponts et Chaussées, (1995).
- [125] P. Singh, N. Khare, P.K. Chaturvedi, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 21, 35–42, (2018).
- [126] W. ZAKI, *Comportement thermomécanique des matériaux à mémoire de forme*, Thèse de doctorat, École Polytechnique, (2006).
- [127] E. HERVE, A. ZAOUI, *International Journal of Engineering Science*, 31, 1, (1993).
- [128] D. H. Hoang, *Contribution à l'homogénéisation de matériaux hétérogènes viscoélastiques: milieux aléatoires et périodiques et prise en compte des interfaces*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [129] S. Lemaitre, *Modélisation des matériaux composites multiphasiques à microstructures complexes. Étude des propriétés effectives par des méthodes d'homogénéisation*, Thèse de Doctorat, Université de Caen Normandie, (2017).
- [130] COMSOL Multiphysics 5.3a, Reference Manual, page 660, (2017).
- [131] COMSOL Multiphysics 5.3a, *Battery capacity fade Tutorial*, (2017).
- [132] V. M. Levin, *Mekhanika Tverdogo Tela*, 88, (1968) (in Russian).

Titre : Modélisation Multi-échelle du Comportement Multi-physique des Batteries Lithium-ion: Application au Gonflement des Cellules.

Mots clés : Gonflement, couplage multi-physique, modélisation multi-échelle, électrochimie, thermomécanique, batterie lithium ion.

Résumé : La batterie est le composant clé qui détermine les performances des véhicules électrifiés notamment en termes de puissance et d'autonomie. La cellule qui en est le cœur et l'unité élémentaire fait l'objet d'intenses efforts d'amélioration par le biais de nouvelles chimies. L'un des aspects importants mais peu traité dans la littérature est son intégration mécanique qui a un enjeu crucial notamment pour la sécurité et la durée de vie. Savoir prédire et maîtriser le comportement mécanique et en particulier le gonflement des cellules pour différents régimes de fonctionnement s'avère être un grand atout pour pouvoir optimiser la quantité de l'énergie stockée.

Ce travail a pour but de comprendre et maîtriser le gonflement des batteries utilisées dans les véhicules électriques et hybrides. Un modèle multi-physique et multi-échelle capable de prédire la déformation d'une cellule lithium-ion pendant son fonctionnement est développé. Le modèle tient compte des phénomènes mécaniques, électrochimiques et thermiques qui se produisent à l'échelle locale des électrodes permettant ainsi de calculer la déformation mécanique au niveau macroscopique de la cellule par des méthodes d'homogénéisation.

Title: Multi-Scale Modeling of Multi-Physics Behavior of Lithium-ion Batteries: Application to Swelling of Cells.

Keywords: Swelling, multi-physics coupling, multi-scale modeling, electrochemistry, thermomechanics, lithium ion battery.

Abstract: The battery is the key component that determines the performance of electrified vehicles particularly in terms of power and autonomy. The cell which is the heart and the elementary unit is the subject of intense improvement efforts by means of new chemistries. One of the important aspects but little discussed in the literature is its mechanical integration which has a crucial stake in particular for the safety and the lifetime. Knowing how to predict and control the mechanical behavior and in particular the swelling of the cells for different operating regimes proves to be a great asset to be able to optimize the quantity of energy stored.

This work aims to understand and control the swelling of batteries used in electric and hybrid vehicles. A multi-physical and multi-scale model capable of predicting the deformation of a lithium-ion cell during its operation is developed. The model takes into account the mechanical, electrochemical and thermal phenomena that occur at the local scale of the electrodes thus making it possible to calculate the mechanical deformation at the macroscopic level of the cell by homogenization methods.

