

Modélisation thermique et électrochimique des batteries Li-ion

Charles-Victor HEMERY^{1,2,*}, Franck PRA¹, Philippe MARTY²

¹CEA, LITEN/DTS/LETh, 17, rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex, France

²UJF-Grenoble 1/Grenoble-INP/CNRS, LEGI UMR 5519, Grenoble F-38041, France

* (auteur correspondant : charles-victor.hemery@cea.fr)

Résumé - Les véhicules électriques sont équipés d'une batterie Li-ion. Son comportement électrochimique est à l'origine de générations de chaleur lors de son utilisation. La prise en compte de la température dans un modèle devient nécessaire dès lors que ses propriétés doivent être affinées. Le modèle développé ici est un couplage entre un modèle électrochimique de cellule Li-ion et un bilan thermique réalisé à l'échelle de l'accumulateur.

Nomenclature

A	surface d'électrode positive, m^2	T	température, K
As_i	surface spécifique de l'électrode i , m^{-1}	$U_{ocv,i}$	potentiel d'équilibre de l'électrode i , V
$c_{i,j}$	concentration en Li^+ dans le matériau i en phase j , $mol.m^{-3}$	x	abscisse, m
$c_{i,max}$	concentration maximale dans l'électrode i , $mol.m^{-3}$	y	ordonnée, m
$c_{i,surf}$	concentration à la surface des particules de l'électrode i , $mol.m^{-3}$	z	côte, m
Cp	capacité thermique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
Di,j	diffusivité dans le matériau i en phase j , $m^2.s^{-1}$	$\alpha_{a,i}$	coefficient de transfert pour le courant anodique de l'électrode i
e_i	épaisseur du matériau i , m	$\alpha_{c,i}$	coefficient de transfert pour le courant cathodique de l'électrode i
f	coefficient d'activité du sel	$\epsilon_{i,j}$	fraction volumique de phase j dans le matériau i
F	nombre de Faraday, $C.mol^{-1}$	$\phi_{i,j}$	potentiel électrique du matériau i en phase j , V
$i_{0,i}$	densité de courant d'échange dans l'électrode i , $A.m^{-2}$	κ_i	conductivité ionique du solvant i , $S.m^{-1}$
$i_{i,j}$	densité de courant dans la phase j du matériau i , $A.m^{-2}$	λ_x	conductivité thermique dans l'épaisseur, $W.m^{-1}.K^{-1}$
i_{imp}	densité de courant imposée, $A.m^{-2}$	λ_{yz}	conductivité thermique dans les autres directions, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$i_{loc,i}$	densité de courant superficielle dans l'électrode i , $A.m^{-2}$	η_i	surtension de polarisation, V
k_i	constante de vitesse de demi-réaction dans l'électrode i , $m^{5/2}.mol^{-1/2}.s^{-1}$	ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
q	source de chaleur globale, $W.m^{-3}$	σ_i	conductivité électronique de l'électrode i , $S.m^{-1}$
$Q_{act,i}$	chaleur d'activation du matériau i , W	ξ_i	avancement de la demi-réaction i
$Q_{ohm,i}$	chaleur ohmique du matériau i , W	<i>Indices et exposants</i>	
$Q_{rea,i}$	chaleur de réaction du matériau i , W	1	propriété liée au solide (indice i)
r	coordonnée radiale, m	2	propriété liée au solvant (indice j)
R_g	constante universelle des gaz, $J.mol^{-1}.K^{-1}$	amb	température ambiante
$R_{p,i}$	rayon de particule dans l'électrode i , m	eff	propriété corrigée pour la tortuosité
t	temps, s	D	Conductivité ionique diffusionnelle
t^0_+	nombre de transfert de Li^+ dans le solvant		

1. Introduction

Le contexte énergétique actuel impose de limiter l'utilisation d'énergie fossile à court terme. La batterie Li-ion qui équipe les véhicules électriques présente à ce jour une autonomie encore relativement modérée mais néanmoins suffisante pour certains modes d'utilisation [1].

Le comportement électrochimique de l'accumulateur est à l'origine des deux principales sources de chaleur auquel il est soumis. L'effet Joule, dit irréversible, est issu du caractère électrique de la cellule, tandis que la chaleur réversible provient des réactions chimiques aux électrodes [2]. Un modèle électrochimique de cellule Li-ion a déjà été élaboré [3], [4], [5]. Ce modèle a été repris par un certain nombre d'auteurs ([6] et [7] entre autres) dans le but d'estimer la température d'une cellule électrochimique à l'échelle des électrodes.

Le modèle développé ici est un couplage entre l'électrochimie d'une cellule Li-ion et un bilan thermique réalisé à l'échelle de l'accumulateur, de façon à connaître le champ de température en 3D. Dans le cadre de cette étude, après la description du modèle, le comportement électrochimique sera discuté dans le but de décrire son impact sur la chaleur produite dans un accumulateur Li-ion du commerce.

2. Dispositif expérimental

L'accumulateur Li-ion utilisé ici est de type $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphite}$ ($240.0 \times 140.0 \times 11.5 \text{ mm}^3$) et dispose d'une capacité nominale de 43 A.h^{-1} . Sa capacité thermique fournie par le constructeur vaut $1015 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ et sa masse est de $0,97 \text{ kg}$.

Cinq thermocouples de type K sont placés sur chacune des deux plus grandes faces de l'accumulateur. Un cycleur de batterie Digatron relié à un ordinateur permet la sollicitation électrique d'une part, et l'acquisition des mesures d'autre part. La cellule Li-ion est calorifugée par une mousse Armaflex[®] d'une épaisseur de 40 mm . Le coefficient d'échange thermique est cependant difficile à estimer en raison des flux dans les connectiques extérieures. Il est estimé à environ $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Les essais sont mesurés à température ambiante. Les décharges galvanostatiques de l'accumulateur sont réalisées pour des régimes de $0,5\text{C}$, 1C , 2C et 3C (C représentant le régime de décharge nominal, soit 43 A pendant 1h).

3. Description du modèle

Le modèle est développé avec le logiciel de calcul aux éléments finis COMSOL Multiphysics (Version 4.2a) qui permet le couplage de plusieurs phénomènes physiques.

Le modèle est divisé en trois parties (fig. 1): un modèle électrochimique macroscopique à l'échelle des électrodes, un modèle électrochimique microscopique à l'échelle des particules de matériau actif, et un modèle thermique à l'échelle de l'accumulateur. L'électrochimie, basée sur le modèle Newman et ses coauteurs [3], [4], [5], est utilisée pour estimer une source de chaleur uniforme pour le modèle thermique. Celui-ci tient compte de propriétés homogènes et d'une conductivité thermique anisotrope (environ soixante fois plus faible dans l'épaisseur en raison des couches superposées) introduites dans une géométrie prismatique 3D. La température calculée est renvoyée dans le modèle électrochimique dont certains paramètres en dépendent.

3.1. Modèle électrochimique macroscopique

Le modèle électrochimique macroscopique 1D décrit le transport de matière dans la solution ainsi que le transfert de charge dans la solution et les matériaux actifs des électrodes. Les électrodes sont des matériaux poreux, constitués de LiC_6 pour la négative et de LiMn_2O_4 pour la positive avec des additifs, remplis d'électrolyte en solvant organique PC/EC/DMC. Le séparateur est également un milieu poreux pour le passage des ions dans le solvant, mais sa partie solide est inerte d'un point de vue électrique. Les propriétés des matériaux sont corrigées avec la porosité et la tortuosité [3].

Le potentiel d'équilibre est fonction de la température et de l'avancement de chaque demi-réaction par rapport à une électrode Li/Li^+ . Il peut être corrigé à l'aide de sa dérivée par rapport à la température [7], qui caractérise les changements dans la structure cristalline du matériau sous l'effet de l'insertion ou de la désinsertion des cations Li^+ [8]. Ces changements de structure font varier l'entropie du matériau et donc la réaction peut être successivement exothermique ou endothermique au cours d'une sollicitation.

Les corrélations pour les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte sont issues de la littérature [9]. L'ensemble des données du modèle proviennent de [7]. Les constantes de vitesse de demi-réaction et les coefficients de diffusion en phase solide suivent des lois d'Arrhenius.

3.1.1. Transport de matière dans l'électrolyte

La force motrice pour le transport de masse est le gradient de potentiel électrochimique entre les électrodes. L'électrolyte utilisé dans les batteries Li-ion est généralement composé d'un sel de lithium (LiPF_6) dans un solvant organique de vitesse nulle, pris comme espèce de référence. L'équation de Gibbs-Duhem impose une équation pour le flux des anions PF_6^- et une seconde pour les cations Li^+ , mathématiquement identiques. Ainsi le bilan de matière adimensionné pour les cations dans l'électrolyte s'écrit:

$$e_i \varepsilon_{i,2} \frac{\partial c_{i,2}}{\partial t} + \nabla \left[-\frac{D_{i,2}^{\text{eff}}}{e_i} \nabla c_{i,2} \right] = \frac{e_i A_{s,i} i_{\text{loc},i}}{F} (1 - t_+^0) \quad (1)$$

La porosité est supposée constante car les cations s'insèrent dans la structure cristalline du matériau actif. Le terme de droite dans l'équation (1) peut être assimilé à un terme source qui permet la conservation de la charge et de la masse à la frontière solide/électrolyte. Il est nul dans le séparateur. Le flux de masse est supposé nul aux frontières entre les collecteurs de courant et les électrodes et continu entre les électrodes et le séparateur.

3.1.2. Transfert de charge dans l'électrolyte

Dans la phase liquide, la charge est transférée par les cations en raison de la loi d'Ohm. L'équation peut être adimensionnée et réarrangée en utilisant la théorie de l'électrode poreuse et en faisant apparaître la conductivité diffusionnelle:

$$\nabla \left\{ -\frac{\kappa_i^{\text{eff}}}{e_i} \nabla \phi_{i,2} + \frac{\kappa_D^{\text{eff}}}{e_i} \frac{\nabla c_2}{c_2} \right\} = A_{s,i} i_{\text{loc},i} e_i \quad (2)$$

La conductivité diffusionnelle, utilisée dans l'équation (2), permet de tenir compte des effets du flux de masse sur le potentiel électrique. Elle s'écrit:

$$\kappa_D^{\text{eff}} = \frac{2R_s T \kappa_i^{\text{eff}}}{F} \left(1 + \frac{d \ln(f)}{d \ln(c_{i,2})} \right) (1 - t_+^0) \quad (3)$$

Aux frontières entre les électrodes et les collecteurs de courant, le flux est nul car la charge y est transférée par la phase solide. Aux frontières internes, le flux est conservé. Dans le séparateur, la densité de courant superficielle est nulle.

3.1.3. Transfert de charge dans le matériau actif des électrodes

Dans les solides, la charge électrique est transférée par les électrons. Il y a conservation de la densité de courant, en tout point de la cellule électrochimique:

$$\mathbf{i}_{imp} = \mathbf{i}_{i,1} + \mathbf{i}_{i,2} \quad (4)$$

Dans les matériaux actifs des électrodes, la loi d'Ohm s'applique. En raison du transfert de charge à la surface des particules, elle s'écrit:

$$\nabla \left(-\frac{\sigma_i^{eff}}{e_i^2} \nabla \phi_{i,1} \right) = -A_{s,i} i_{loc,i} e_i \quad (5)$$

A la frontière entre l'électrode positive et le collecteur, une densité de courant est imposée à la cellule. Le flux est nul aux frontières électrodes/séparateur. La frontière entre l'électrode négative et le collecteur de courant est soumise au potentiel en circuit ouvert du graphite.

3.2. Modèle électrochimique microscopique

Le modèle électrochimique à l'échelle des particules permet de calculer la diffusion des cations Li^+ dans les matériaux actifs. Les électrodes sont constituées de particules supposées sphériques et de même rayon. Le modèle est pseudo-2D, c'est-à-dire qu'il ne s'intéresse qu'à la diffusion suivant le rayon d'une particule (rayon adimensionné), tout en tenant compte de la variation de la densité de courant superficielle dans l'épaisseur de l'électrode. Chaque particule ne reçoit pas le même flux de matière. Une abscisse "virtuelle" est ajoutée au modèle pour tenir compte de cet effet. Ceci impose un modèle adimensionné dans les deux directions, et c'est pourquoi le modèle macroscopique est lui aussi adimensionné. En posant r^* égal à $r/R_{p,i}$, le bilan de masse dans les particules s'écrit:

$$e_i r_i^{*2} R_{p,i} \frac{\partial c_{i,1}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_i^*} \left(-\frac{r_i^{*2} D_{i,1} e_i}{R_{p,i}} \frac{\partial c_{i,1}}{\partial r_i^*} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{r_i^{*2} D_{i,1} R_{p,i}}{e_i} \frac{\partial c_{i,1}}{\partial x} \right) = 0 \quad (6)$$

Au cœur de la particule, il n'existe pas de génération de cations, donc le flux est nul, et à la surface de la particule, le flux de masse est égal à $(i_{loc,i}/F)$.

3.3. Cinétique et couplage des modèles électrochimiques

Les deux modèles précédents sont reliés par la cinétique de la réaction électrochimique qui suit une loi de type Butler-Volmer. Cette loi assume le double rôle du transfert de charge et de masse à la frontière entre les particules solides de matériau actif et l'électrolyte:

$$i_{loc,i} = i_{0,i} \left[\exp \left(\frac{\alpha_{a,i} \eta_i F}{R_g T} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{c,i} \eta_i F}{R_g T} \right) \right] \quad (7)$$

La relation (7) fait apparaître la surtension de polarisation qui détermine le sens de la réaction chimique (charge ou décharge de l'accumulateur):

$$\eta_i = \phi_{i,1} - \phi_{i,2} - U_{ocv,i}(\xi_i) \quad (8)$$

Le transfert de masse à l'interface solide/électrolyte intervient dans la densité de courant d'échange:

$$i_{0,i} = Fk_i c_{i,2}^{\alpha_{a,i}} (c_{i,\max} - c_{i,\text{surf}})^{\alpha_{a,i}} c_{i,\text{surf}}^{\alpha_{c,i}} \quad (9)$$

3.4. Modèle thermique 3D

Le modèle thermique est tridimensionnel. Il utilise les propriétés fournies par le constructeur. L'utilisation de modèle thermique d'accumulateurs Li-ion avec des propriétés thermiques globales est courante dans la littérature [10]. La source irréversible est équivalente à de l'effet Joule qui est la somme de la chaleur de polarisation et des pertes ohmiques dans les matériaux. La chaleur réversible est produite par les demi-réactions chimiques aux électrodes:

$$Q_{ohm,i} = \left(\frac{1}{e_i} \int_{e_i} \frac{\sigma_{i,1}^{eff}}{e_i^2} \nabla \phi_{i,1} \nabla \phi_{i,1} + \frac{\kappa_{i,2}^{eff}}{e_i^2} \nabla \phi_{i,2} \nabla \phi_{i,2} + \frac{\kappa_D^{eff}}{e_i^2} \frac{\nabla c_{i,2}}{c_{i,2}} \nabla \phi_{i,2} dx_i \right) A e_i \quad (10)$$

$$Q_{act,i} = \left(\frac{1}{e_i} \int_{e_i} S_{a,i} i_{loc,i} \eta_i dx_i \right) A e_i \quad (11)$$

$$Q_{rea,i} = \left(\frac{1}{e_i} \int_{e_i} S_{a,i} i_{loc,i} T \frac{\partial U_{ocv,i}}{\partial T}(\xi_i) dx_i \right) A e_i \quad (12)$$

Ainsi, la source volumique intervenant dans le modèle thermique est la suivante:

$$q = \frac{\sum_i (Q_{ohm,i} + Q_{act,i} + Q_{rea,i})}{A \left(\sum_i e_i \right)} \quad (13)$$

En tenant compte de l'anisotropie de l'accumulateur consécutive de la superposition de couches de matériaux, l'équation de la chaleur s'écrit:

$$\rho C p \frac{\partial T}{\partial t} - \left[\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda_{yz} \frac{\partial T}{\partial y} + \lambda_{yz} \frac{\partial T}{\partial z} \right] = q \quad (14)$$

Le coefficient d'échange thermique estimé expérimentalement permet d'établir la condition limite d'échange avec l'extérieur.

La température calculée est ensuite renvoyée dans le modèle électrochimique. Elle est utilisée dans les lois d'Arrhenius et les corrélations des propriétés de l'électrolyte.

4. Résultats de la modélisation

Un modèle électrochimique décrit un mécanisme physique dont le seul résultat réellement mesurable est la tension de l'accumulateur. Il faut rappeler que la cellule électrochimique est insérée dans une enveloppe hermétique en raison de la volatilité du solvant dans l'air. Il est donc impossible de mesurer les concentrations ou les potentiels locaux en temps réel. Seule la température et la tension seront comparées aux résultats expérimentaux.

4.1. Concentration de lithium dans la solution

Une sollicitation aux bornes de l'accumulateur génère une différence de potentiel électrique qui se traduit par une différence de potentiel chimique entre chaque électrode. En décharge, les cations sont transportés de l'électrode négative vers l'électrode positive, c'est-à-dire qu'ils s'extraient de la matrice solide négative pour rentrer en solution dans le solvant, et s'insèrent finalement dans le matériau actif positif. C'est ce mécanisme qui est décrit pour différents

régimes de décharge sur la fig. 2, où sont représentées deux demi-électrodes. C'est pourquoi la concentration est plus forte à l'électrode négative qui se comporte comme un générateur de cations, qu'à l'électrode positive qui les consomme. Le séparateur assure la continuité de la concentration entre les deux électrodes. Les courbes de concentration sont fournies à la moitié de la durée de la décharge ($t^* = t/t_{\text{dech}}$). Tout au long de la décharge, le gradient de concentration qui s'établit dans la cellule est d'autant plus grand que le régime de sollicitation est fort.

4.2. Potentiel électrique dans l'électrolyte

Dans l'électrolyte, la charge électrique est transférée par les cations. La fig. 3 présente la variation de potentiel électrique dans la solution. Il suit le même comportement que la concentration. Dans les pores d'électrodes, la charge est produite ou consommée en même temps que la masse. La chute de potentiel est d'autant plus importante que la décharge est forte.

4.3. Tension de l'accumulateur

La tension de l'accumulateur mesurée expérimentalement et simulée par le modèle pour différents régimes est tracée sur la fig. 4. La décroissance de la tension mesurée pour un régime donné est bien décrite par le modèle. La simulation montre qu'un régime plus fort fournit une tension plus faible, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. En revanche, le modèle décrit assez mal l'allure des résultats expérimentaux, en particulier en début et surtout en fin de décharge où la décroissance est trop faible. La tension calculée par le modèle est basée sur des données de la littérature ne correspondant pas parfaitement à l'accumulateur étudié ici, qui n'a pu être caractérisé d'un point de vue physico-chimique. Cela explique les écarts obtenus entre le modèle et les résultats expérimentaux. Les temps de décharge expérimentaux sont plus faibles en raison des cycles subits par l'accumulateur.

4.4. Chaleur générée dans la cellule

La chaleur calculée à partir des modèles électrochimiques et injectée dans le modèle thermique comme terme source (équation (13)) est représentée pour différents régimes sur la fig. 5a. Elle est liée aux paramètres décrits précédemment (équations (10) et (11)). L'influence du régime de sollicitation est très marquée puisque la puissance volumique injectée à 3C est environ neuf fois supérieure à celle générée à 1C jusqu'à $t^* = 0,4$. La tendance des quatre courbes est différente. En effet, en fonction du régime de décharge, il y a prédominance de la chaleur de réaction pour les faibles régimes (par exemple à 1C sur la fig. 5b), ou des chaleurs de type Joule pour les régimes plus élevés (par exemple 3C sur la fig. 5c).

4.5. Température

L'évolution de la température en décharge galvanostatique à 1C est tracée sur la fig. 6a. Les inflexions caractéristiques de la chaleur de réaction sont très visibles sur la courbe expérimentale. Les données de la littérature utilisées dans le modèle, en particulier pour la chaleur de réaction, ne permettent pas de retrouver convenablement les résultats expérimentaux. Ces données entraînent des fluctuations de température trop importantes. En revanche, l'ordre de grandeur obtenu numériquement reste raisonnable. Pour un régime de 3C (fig. 6b), les fluctuations sont encore trop importantes, puisque la température mesurée semble presque linéaire. Le modèle surestime les résultats expérimentaux d'environ 4°C au maximum.

5. Conclusion

Le modèle thermo-électrochimique développé présente le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion. Les résultats dans l'état ne permettent pas d'estimer rigoureusement le comportement électrique et thermique d'un accumulateur dont les propriétés sont inconnues. En revanche, les ordres de grandeurs, et les tendances obtenus sont raisonnables étant donné que le modèle repose sur des données de la littérature. Les sources de chaleurs quantifiées pourraient être utilisées dans des simulations thermiques plus simples. L'idéal serait de fabriquer l'accumulateur pour connaître les données d'entrée du modèle.

Références

- [1] P. Taheri, S. Hsieh, M. Bahrami, Investigating electrical contact resistance losses in lithium-ion battery assemblies for hybrid and electric vehicles, *J. of Power Sources*, 196 (2011), 6525-6533.
- [2] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, A general energy balance for battery systems, *J. of the Electrochemical Society*, 132 (1985), 5-12.
- [3] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell, *J. of the Electrochemical Society*, 140 (1993), 1526-1533.
- [4] T.F. Fuller, M. Doyle, J. Newman, simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell, *J. of the Electrochemical Society*, 141 (1994), 1-10.
- [5] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, John Wiley and Sons (2004).
- [6] P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White, Mathematical modelling of lithium-ion and nickel battery systems, *J. of Power Sources*, 110 (2002), 267-284
- [7] Y. Ye, Y Shi, N. Cai, J. Lee, X. He, , Electro-thermal modelling and experimental validation for lithium ion battery, *J. of Power Sources*, 199 (2012), 227-238
- [8] V.V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R.E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang, Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management, *J. of Power Sources*, 195, (2010), 3720-3729.
- [9] L.O. Valøen, J.N. Reimers, Transport properties of LiPF₆-based Li-ion battery electrolytes, *J. of the Electrochemical Society*, 152 (2005), A882-A891.
- [10] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda, T. Araki, Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles, *J. of Power sources*, 158 (2006), 535-542

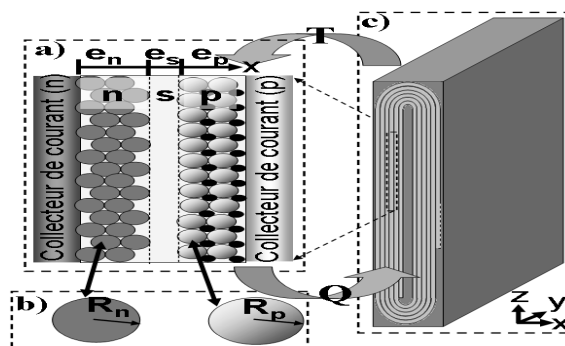


Figure 1 : Couplage des trois modèles: a) électrochimique macroscopique, b) électrochimique microscopique, c) thermique (n: négative, s: séparateur, p: positive)

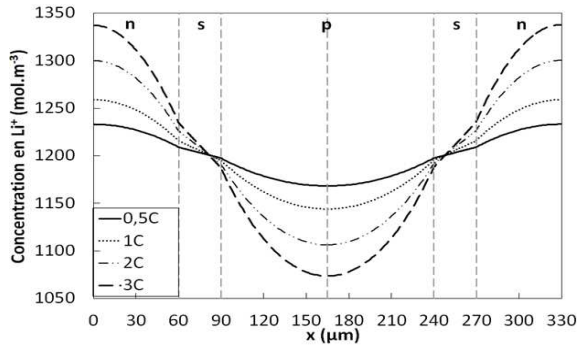


Figure 2 : Concentration en cations Li^+ en solution pour différents régimes à $t^* = 0,5$ (n: négative, s: séparateur, p: positive)

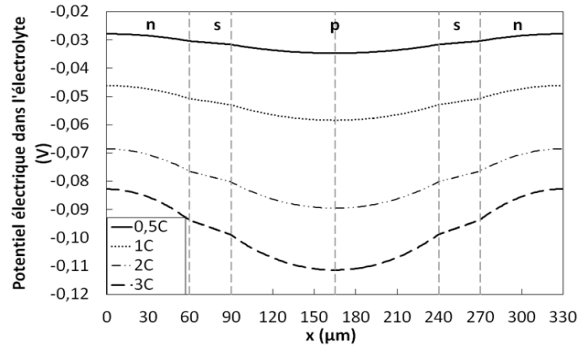


Figure 3 : Potentiel électrique en solution pour différents régimes à $t^* = 0,5$ (n: négative, s: séparateur, p: positive)

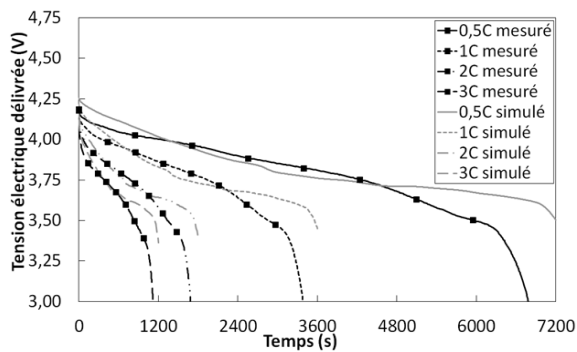


Figure 4 : Comparaison entre la tension délivrée par l'accumulateur mesurée et simulée

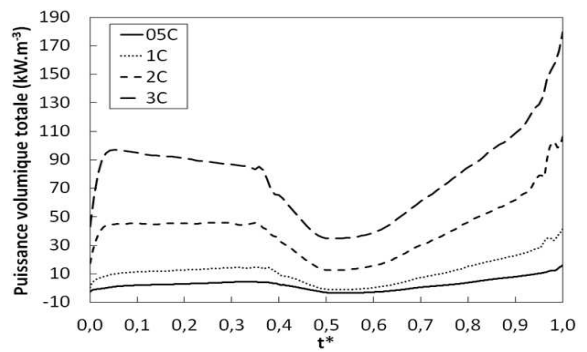


Figure 5a : Puissance volumique injectée dans l'accumulateur pour différentes sollicitations

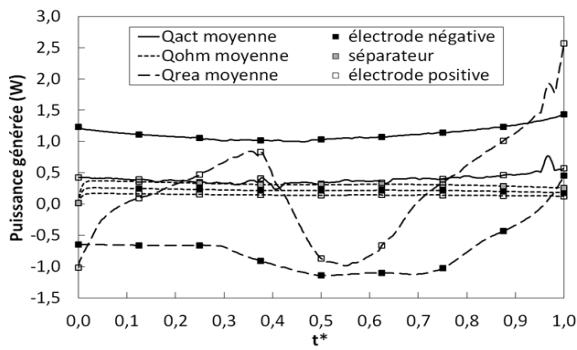


Figure 5b : Puissance générée par type et par domaine pour une décharge à 1C

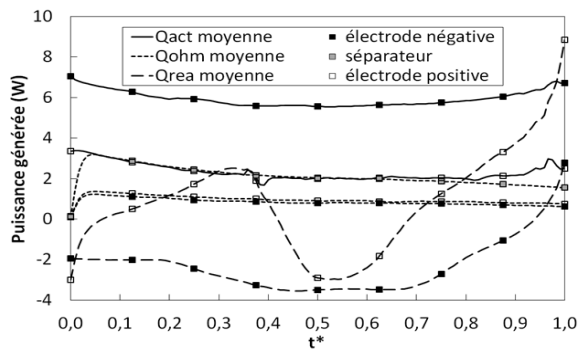


Figure 5c : Puissance générée par type et par domaine pour une décharge à 3C

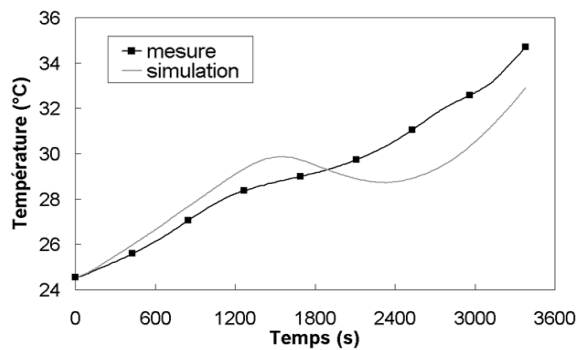


Figure 6a : Température en décharge galvanostatique à 1C

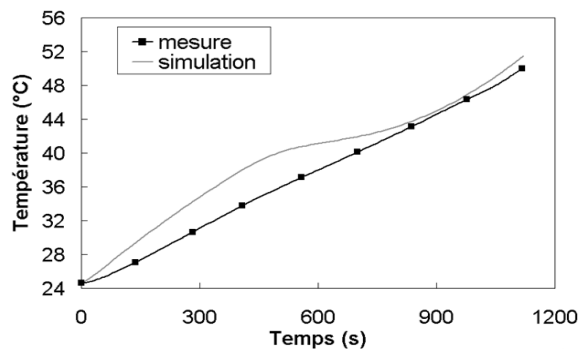


Figure 6b : Température en décharge galvanostatique à 3C