

GUIDE DE RECOMMANDATIONS DE LA PROFESSION

BATTERIES LI-ION : SECURITE



SOMMAIRE

Tables des illustrations	3
Table des figures.....	3
Table des tableaux.....	3
1. Contexte	4
2. Généralités sur les batteries Li-ion.....	4
2.1 Définitions	4
2.2 Fonctionnement des batteries Li-ion	5
2.3 Technologies de batteries Li-ion [4]	7
2.3.1 Technologies de cathodes	7
2.3.2 Technologies d’anodes	8
2.3.3 Technologies d’électrolytes.....	9
3. Principaux risques et parades de sécurité.....	9
3.1 Risques électriques et mesures de prévention	10
3.1.1 Risques électriques [5]	10
3.1.2 Mesures de prévention	11
3.2 Risques Incendies – Explosions et mesures de préventions	11
3.2.1 Risques Incendies – Explosions [5]	11
3.2.2 Mesures de prévention	12
3.3 Risques chimiques et mesures de prévention.....	14
3.3.1 Risques chimiques [5].....	14
3.3.2 Mesures de prévention	15
4. Stockage et recyclage	16
4.1 Stockage.....	16
4.2 Recyclage et seconde vie.....	17
4.2.1 Seconde vie.....	17
4.2.2 Recyclage	17
BIBLIOGRAPHIE.....	18



Tables des illustrations

Table des figures

Figure 1 : Pack batterie	5
Figure 2: Exemple de fonctionnement d'une batterie Li-ion.....	6
Figure 3 : Espace de fonctionnement tension/courant/température d'une batterie Li-ion	6
Figure 4 : Principales technologies batteries Li-ion	7
Figure 5 : Caractéristiques des différentes technologies de cathodes de batteries Li-ion	8
Figure 6: fonctionnement d'une batterie Li-ion : exemple couche de passivation	9
Figure 7: Exemple de vitesse d'échauffement de cellules de batteries Li-ion avec différents types de cathodes mesurées dans un ARC à haute température	Erreur ! Signet non défini.
Figure 8: Influence de la température et de la tension sur la sécurité des batteries Li-ion [5].....	16

Table des tableaux

Tableau 1 : Evènements dangereux en fonction de l'élévation de la température	12
---	----



1. Contexte

Un groupe de travail réunissant les professions chariots et nacelles, fabricants de batteries et constructeurs d'engins de TP a vu le jour en mai 2018. L'objectif étant d'être force de proposition auprès des autorités publiques sur les volets réglementaires et normatifs sur les batteries Li-ion.

Le secteur de la manutention a donné le premier coup d'envoi de l'électrification des engins mobiles non routiers notamment sur les chariots de magasinage (environ 100% électrique), puis en passant à l'électrification des chariots industriels et des nacelles. On estime aujourd'hui qu'environ 50% des engins de manutention mis sur le marché sont à motorisation électrique. La grande majorité de ces engins électriques actuellement mis sur le marché utilise la technologie Plomb-acide. Cependant, depuis quelques années, au vu du développement des batteries lithium beaucoup plus performantes que les batteries au Plomb, plusieurs constructeurs commencent à proposer ou réfléchir à l'utilisation de cette technologie pour leurs engins électriques. De même, le secteur du BTP commence à se pencher sur le sujet de l'électrification des engins avec la technologie batterie lithium.

Les enjeux sécurité de ces batteries, la réglementation, l'utilisation ou non de salle de charge pour les batteries au lithium, le recyclage et le transport sont les principales préoccupations des constructeurs dont les clients restent sceptiques pour passer le cap vers cette nouvelle technologie.

Ce document a pour objet de recenser les enjeux de sécurité des batteries Li-ion et faire des propositions de parades sécurité. Ces enjeux concerneront l'utilisation (charge et maintenance de la batterie), le stockage et le recyclage (gestion de la fin de vie).

2. Généralités sur les batteries Li-ion

Cette partie est un préambule et a pour but de présenter les technologies de batteries Li-ion couramment utilisées dans notre secteur.

2.1 Définitions

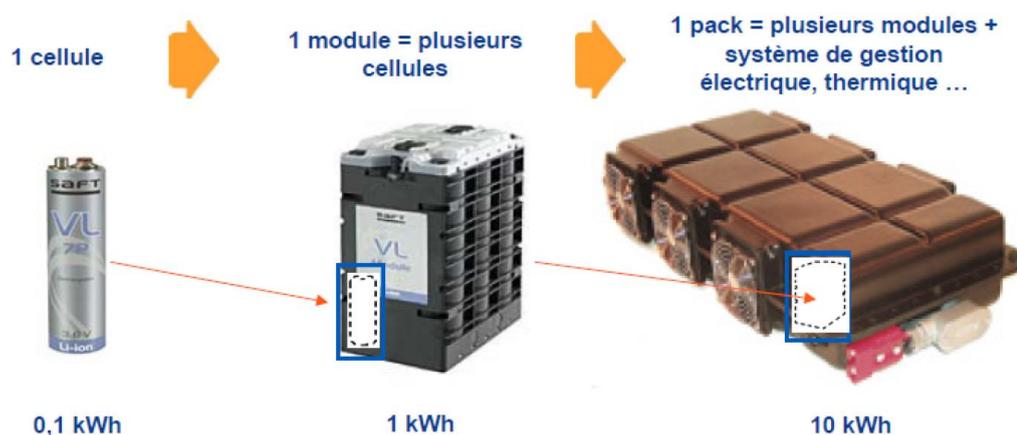
Un **pack batterie** contenu dans les engins off-road et dans les véhicules électriques ou hybrides rechargeables est constitué de **cellules** regroupées en **modules** dotés d'un premier niveau électronique de commande. Le pack, conçu selon un cahier des charges propre à l'intégrateur ou au fabricant et dont les dimensions sont spécifiques à chaque fabricant, est doté d'un système de gestion le **BMS (Battery Management System)** [1].

- Accumulateur : également appelé cellule est une source d'énergie électrique rechargeable obtenue par transformation directe d'énergie chimique (réaction d'oxydo-réduction réversible) au sein d'une cellule électrochimique comportant a minima une électrode positive (cathode), un électrolyte (solvant conducteur ionique) et une électrode négative (anode).
- Batterie d'accumulateurs : également appelé module est un assemblage de plusieurs accumulateurs interconnectés en série ou en parallèle et/ou enfermés dans un boîtier pour former une seule et même unité complète que l'utilisateur final n'est pas censé démonter ou ouvrir. Les cellules électriques sont reliées entre elles de façon à créer un générateur de courant continu de



capacité et de tension désirée. Dans le reste du document, le terme « batterie » sera utilisé pour parler de batterie d'accumulateur.

- **Pack batterie** : ensemble de plusieurs modules, doté d'un système de gestion BMS (Battery Management System)
- **BMS** : système de gestion (électronique et logiciel) des batteries permettant le contrôle et la charge en mode stationnaire, ainsi que la recharge en mode dynamique (stratégie de récupération d'énergie) des différents éléments d'une batterie. Le BMS utilise des fonctions électroniques et logicielles afin de protéger les batteries de tous les dommages éventuels, de prolonger la durée de vie de leurs éléments et de veiller à les maintenir dans un état de fonctionnement optimal. Pour remplir ces tâches, un BMS est composé de systèmes d'instrumentation (capteurs de tension, de courant, de température, transistors...) ainsi que de systèmes de communication avec le centre décisionnel de l'engin utilisant la batterie pour lui fournir l'autorisation d'utilisation du pack et les informations nécessaires (énergie disponible, température...) [2]. Il existe différentes architectures de BMS en fonction des fabricants de batteries.



Source : Laurent Torcheux, EDF, Technologies batteries Lithium pour VE, 18 juin 2010.

Figure 1 : Pack batterie

2.2 Fonctionnement des batteries Li-ion

Au sein de la batterie Li-ion, lors de la décharge, un ion Li^+ est intercalé dans le matériau de la cathode et, simultanément, un ion lithium est libéré de l'anode pour préserver l'électronneutralité de l'électrolyte, et l'inverse se produit lors de la charge de l'accumulateur (réaction d'oxydo-réduction réversible) [3]. Il y a transformation réversible de l'énergie chimique en électrique.

La batterie Li-ion est donc composée d'une électrode positive (cathode composée d'oxyde de lithium), d'une électrode négative (anode composée généralement de graphite), d'un électrolyte non-aqueux et d'un séparateur (membrane perméable aux ions lithium). Le schéma ci-dessous présente le fonctionnement d'une batterie lithium-ion [2].

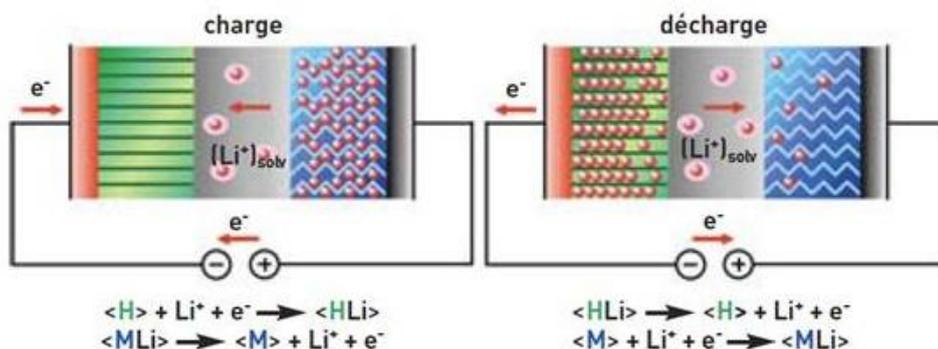


Figure 2: Exemple de fonctionnement d'une batterie Li-ion

L'appellation lithium-ion ou Li-ion se fonde sur le principe technologique consistant à l'insertion et désinsertion d'ions lithium (Li+) au sein des deux électrodes en fonction de l'état de charge ou de décharge.

Les batteries Li-ion présentent l'avantage d'avoir peu ou pas d'effet mémoire (perte de capacité due à un chargement/déchargement incomplet par rapport aux batteries Pb) et permettent un rendement élevé proche de 95%. Elles supportent généralement une large plage de température (-20°C à +60°C) et leur niveau de décharge spontanée reste faible (cf. figure 3).

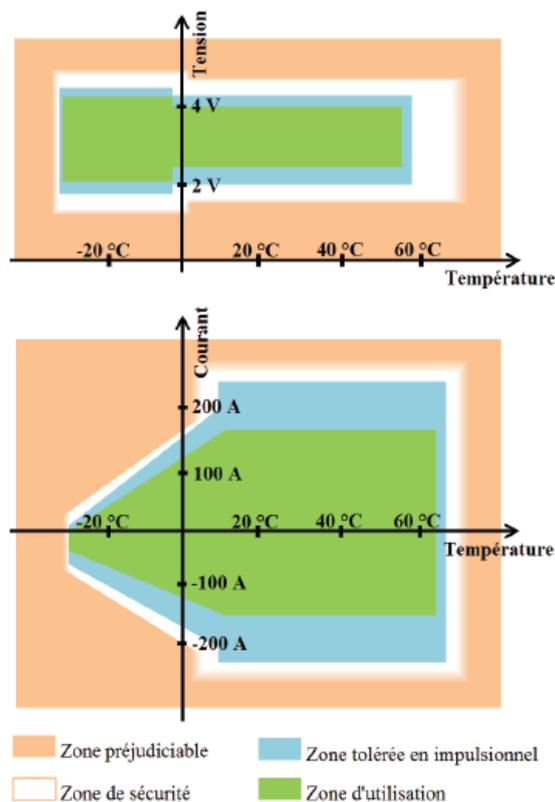


Figure 3 : Espace de fonctionnement tension/courant/température d'une batterie Li-ion¹

Il faut noter que ces seuils sont variables selon la chimie et les conditions d'utilisation de la cellule. Pour des conditions de sécurité et pour ne pas entraîner un vieillissement prématuré de la batterie, chaque

¹ Source [3]



cellule doit être utilisée dans son espace de fonctionnement évolutif au cours du temps, d'où l'intérêt de l'intégration d'un BMS pour suivre et réguler, à l'aide de capteurs, l'utilisation des cellules [3].

Les principales chimies utilisées à l'anode et à la cathode sont listées dans le tableau ci-dessous. La batterie Li-ion est caractérisée par sa technologie, en effet celle-ci donne une idée des performances de la batterie (durée de vie, coût, énergie spécifique...).

Matériaux + (cathode)	Abréviation	
LiCoO_2	LCO	Cobalt
$\text{Li Ni}_{0,8} \text{ Co}_{0,15} \text{ Al}_{0,05} \text{ O}_2$	NCA	Nickel cobalt aluminium
LiMn_2O_4	LMO	Manganèse
$\text{LiNi}_{1/3} \text{ Mn}_{1/3} \text{ Co}_{1/3} \text{ O}_2$	NMC	Nickel manganèse cobalt
LiFePO_4	LFP	Phosphate de fer
Matériaux (-) Anodes		
Carbones (graphite/amorphe)	LiC6	Carbone
Titanates	LTO	Titanate
Oxydes/composés métalliques	Sn, SiC...	Autres

Source : Laurent Torcheux, EDF, Technologies batteries Lithium pour VE, 18 juin 2010.

Figure 4 : Principales technologies batteries Li-ion

2.3 Technologies de batteries Li-ion [4]

Les différentes technologies majoritairement utilisées dans notre secteur sont présentées dans cette partie.

2.3.1 Technologies de cathodes

Deux technologies de cathodes sont majoritairement utilisées dans notre secteur suite à l'enquête réalisée par EVOLIS en août 2018. Il s'agit des technologies/chimies Nickel Manganèse Cobalt (NMC) et Lithium Fer Phosphate (LFP). Ces technologies ont été choisies par ces constructeurs d'engin (ayant répondu à l'enquête) car elles ont l'avantage d'être parmi les plus stables actuellement mises sur le marché (cf. figure 5).

- La technologie NMC : composée de $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ avec 33 % de nickel, 33 % de manganèse et 33 % de cobalt. Elle a une énergie spécifique qui est légèrement inférieure (d'environ 10 %) à celle du Nickel Cobalt Aluminium (NCA). Et présente l'inconvénient de nécessiter de fortes quantités de cobalt, une ressource rare et coûteuse.
- La technologie LFP : lithium phosphate de fer (LiFePO_4), plus récemment développée, en particulier par les Américains et les Chinois, permet également de limiter le risque d'emballement thermique pour un coût peu élevé. Il présente l'avantage d'avoir un risque très faible d'emballement



thermique (la stabilité thermique des phosphates atteint jusqu'à 600°C, contre environ 250°C pour les oxydes métalliques), cependant sa conductivité électrique demeure intrinsèquement faible (amélioration par dopage avec de l'aluminium, du niobium ou du zirconium, par structuration en particule nanométrique). Cette technologie souffre d'autres inconvénients, notamment sa durée de vie (qui peut être influencée par la pureté de sa composition), son énergie spécifique faible, ses performances à basse température, la mesure de l'état de charge (la tension peut s'avérer ne pas être un bon indicateur de l'état de charge).

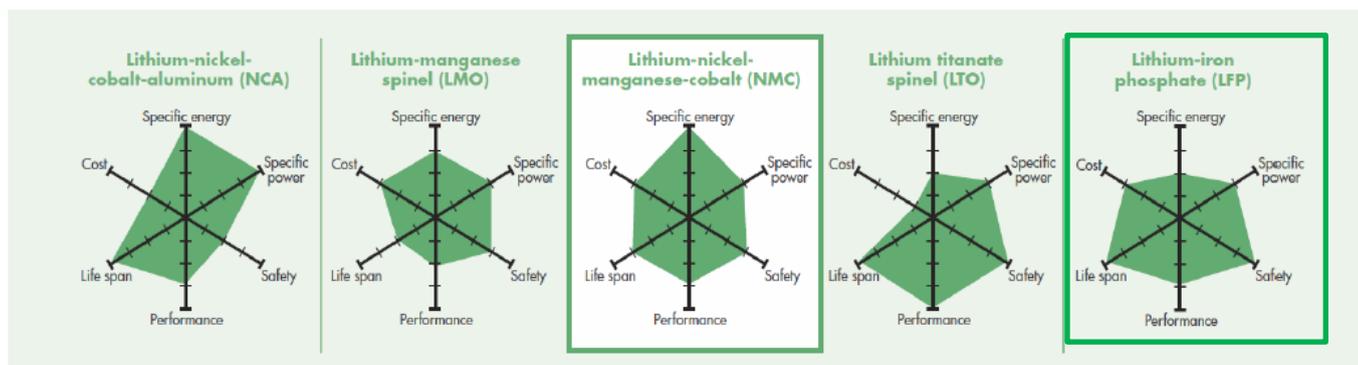


Figure 5 : Caractéristiques des différentes technologies de cathodes de batteries Li-ion

Cependant, les développements afin de rendre d'autres chimies de cathode plus stables sont toujours en cours ou déjà sur le marché. C'est le cas de la technologie NCA qui même si présente l'avantage d'avoir une énergie spécifique élevée, a un facteur de sécurité inférieur à celui du LFP, mais des développements en cours au niveau du BMS permette d'élever ce niveau de sécurité.

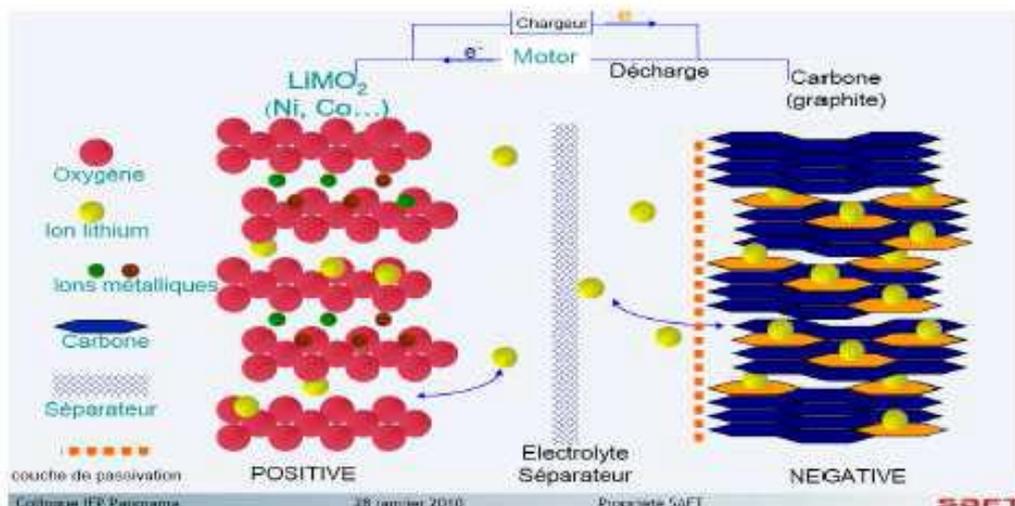
2.3.2 Technologies d'anodes

Il existe plusieurs technologies d'anodes : Lithium métal, Lithium Métal Polymère (LMP), Carbone en graphite lamellaire, Lithium Titanate, mais la plus couramment utilisée est le carbone graphite. D'autres technologies d'anodes sont en cours de développement.

Le Carbone graphite lamellaire (LiC₆) est de structure feuilletée (à gauche de la figure 6). Dès le premier cycle de charge (et de décharge) de l'accumulateur qui est réalisé à l'usine de fabrication suivant un protocole défini, une couche de passivation (pointillé orange sur la figure 6) se forme à la surface de l'électrode négative. Cette couche d'interface, qui se révèle être un isolant électronique, a pour rôle d'empêcher l'électrolyte de réagir avec l'électrode (effet passivant) et de laisser passer les ions lithium [4].



Schéma d'un accumulateur lithium-ion



Conception : Michel Brousseau, SAFT, présentation : Anne de Guibert, SAFT, Panorama 2010

Figure 6: fonctionnement d'une batterie Li-ion : exemple couche de passivation

Plusieurs facteurs pourraient contribuer au vieillissement du graphite, conduisant à diminuer la capacité et la puissance de la batterie. Il s'agit de :

- la perte d'ion Li (retenue dans la couche de passivation),
- l'accroissement de la couche d'interface entre l'électrolyte et le graphite au fur et à mesure de la vie de la batterie, qui conduira, d'une part, à une consommation des ions lithium, et d'autre part, à une augmentation de sa résistance (ou plus exactement de son impédance). Les niveaux de charge élevés peuvent également favoriser la formation de cette couche d'interface,
- l'apparition d'une couche de lithium métallique et de dendrites (favorisées à basse température) sur l'électrode négative correspond également à des réactions parasites qui peuvent diminuer la capacité des accumulateurs.

2.3.3 Technologies d'électrolytes

Les électrolytes utilisés pour les batteries Li-ion doivent être complètement anhydre du fait des tensions élevées entre les électrodes (risque de réaction d'électrolyse de l'eau). Ils contiennent également un certain nombre d'additifs afin de prévenir les effets de l'emballement thermique ou la formation de la couche de passivation. Il en existe deux types, les électrolytes liquides (sels solubles dans plusieurs solvants organiques anhydres), et les électrolytes solides (inorganiques ou à base de polymère à forte tension).

3. Principaux risques et parades de sécurité

Les principaux risques pris en compte dans ce document sont les risques électriques, risques d'incendie – explosion, les risques chimiques et les risques mécaniques.



3.1 Risques électriques et mesures de prévention

3.1.1 Risques électriques [5]

Bien que les technologies de batteries Li-ion utilisées dans notre secteur n'induisent pas d'élévation significative de risques électriques, il est cependant utile d'en identifier les aspects courants lors de l'utilisation de la batterie dans un engin ou hors d'un engin. Ils sont de plusieurs natures :

- **arcs électriques** : ils sont susceptibles d'apparaître lorsqu'on ouvre ou que l'on ferme un circuit électrique (coupure de ligne, court-circuit externe entre pôles batteries). Le courant traversant un arc électrique est généralement variable et intense, il peut causer de fortes perturbations électromagnétiques. Ils peuvent être responsables de **brûlures** car la température peut atteindre jusqu'à 15 000 – 30 000°C et la chaleur peut provoquer la combustion de vêtements à une distance de 3m ;
- **choc électrique (électrisation, électrocution)** provoqué par contact direct d'éléments nus sous tension (câbles, circuits...) par un opérateur avec un risque mortel dès 120V en tension continue ou dès 50mA de courant,
- **échauffement thermique (feux électriques)** qui peut être auto-entretenu au fur et à mesure que la température augmente, causant une augmentation de la résistance électrique interne et à terme par effet domino une fusion des composants, un court-circuit et s'il n'est pas contrôlé un incendie.

Ces risques électriques lors de l'utilisation peuvent être causés par les événements suivants :

- un **défaut d'isolation électrique des pièces** : comme par exemple des composants électriques nus sous tension continue en fonctionnement normal : il peut être observé au cours d'opération de maintenance sous tension de la batterie ou de l'engin,
- un **court-circuit interne** : il peut se produire en cas de défaut de fabrication par la présence de corps étrangers endommageant le séparateur, phénomènes de dendrites² pendant la charge entraînant ainsi un **effet d'emballement thermique**,
- des **phénomènes de surtensions/surintensités** dus à un courant électrique excessif ou une charge au-delà de la tension de fin de charge spécifiée par le fabricant. Ils peuvent générer un échauffement des cellules, un endommagement des électrodes ou/et la formation de dendrites,
- un **environnement thermique externe** dû par exemple à la recharge de la batterie à proximité d'une source de chaleur pouvant générer un échauffement des cellules et sur une longue durée la fonte de composants,
- la **détérioration mécanique** suite à un choc de la batterie (par exemple suite à un accident de l'engin) causant un endommagement de l'isolation électrique,
- une **décharge profonde / sur-décharge** de la batterie au-delà de la tension de décharge spécifiée par le fabricant entraînant une décomposition irréversible du liquide électrolytique (échauffement

² Accumulation d'ions lithium à la surface de l'électrode négative (anode) en phase de recharge



lors de la recharge de la batterie), la batterie peut perdre ± 20 % de sa capacité.

3.1.2 Mesures de prévention

Afin de prévenir les risques électriques, les fabricants de batterie, ainsi que les intégrateurs dans leur cahier de charges prennent certaines mesures listées ci-dessous :

- **choix de technologie de batteries Li-ion plus stable** à défaut d'avoir une énergie spécifique élevée (exemple NMC et LFP voir figure 5),
- **intégration d'un module BMS – Battery Management System et d'un Fusible de sécurité** pour prévenir tout risque de court-circuit, de surcharge, d'emballement thermique,
- **validation de l'utilisation la batterie dans l'engin en condition atmosphérique absolue** : condition d'utilisation dans la plage de température indiquée par le fabricant dans la notice d'utilisation.

L'utilisateur de la batterie devra prendre les mesures suivantes (en fonction de la réglementation électrique en vigueur) :

- **contrôle et vérification périodique du matériel électrique,**
- **identification de zone de recharge à distance de toute source de chaleur** (en complément de l'application de la réglementation en vigueur pour la recharge de batterie),
- **formation du personnel aux risques électriques** : pour une batterie de tension inférieure ou égale à 60V, la manutention/nettoyage doit être réalisé(e) par un travailleur formé ; pour une batterie de tension supérieure à 60V, la manutention/nettoyage doit être réalisé(e) par un travailleur habilité
- se référer à la norme NF C 18-550 pour les opérations au voisinage de pièces nues mais aussi au guide INRS sur l'habilitation électrique et plus spécifiquement au guide de la profession CISMA sur les habilitations électriques – Chariots industriels et Nacelles.

3.2 Risques Incendies – Explosions et mesures de préventions

3.2.1 Risques Incendies – Explosions [5]

- Les Incendies/Explosions peuvent être des conséquences des risques électriques. Les événements critiques pouvant les entraîner sont : des **dysfonctionnements électriques** (échauffements internes – cf. risque électrique) pouvant conduire au phénomène d'emballement thermique,
- un **endommagement mécanique des batteries** dû à une perte de confinement de substances dangereuses inflammables par collision, chutes, chocs, ou vieillissement des cellules,
- un **environnement thermique externe** dû par exemple à la recharge de la batterie à proximité d'une source de chaleur.

Certains facteurs peuvent aggraver ces événements, notamment :

- la **libération de substances inflammables, explosives ou comburantes** issues des batteries (solvants organiques inflammables...),
- l'**emballement thermique (voir focus)**, à titre indicatif le tableau ci-dessous donne quelques



exemples d'événements dangereux susceptibles de se produire lors de l'élévation de température au sein des cellules, reportés dans la littérature.

Tableau 1 : Evènements dangereux en fonction de l'élévation de la température

Température (°C)	Evènements dangereux
70	décomposition thermique de la couche de passivation présente à l'anode (SEI)
< 100	inflammation des solvants électrolytes à bas point éclair (solvants organiques)
120	réaction exothermique Cathode/Solvant électrolyte
130	fusion des séparateurs en matériaux polymère PP/PE
180	température de fusion du Lithium métal

Attention, ces exemples peuvent ne concerner que certains types de batteries (compositions chimiques propres à chaque type de batteries, voire à chaque fabricant).

Les accidents potentiels pouvant subvenir sont notamment :

- un incendie,
- une explosion en cas de libération de substances explosives créant une atmosphère ATEX,
- une libération de composés métalliques pulvérulents,
- des fumées et sous-produits gazeux toxiques de dégradation de l'électrolyte (LiPF₆³, HF⁴, H₃PO₄),
- des brûlures, des blessures, voire un risque mortel.

3.2.2 Mesures de prévention

Sources [6] [7] et constructeurs

Afin de prévenir les risques électriques, les fabricants de batterie, ainsi que les intégrateurs dans leur cahier de charges prennent certaines mesures listées ci-dessous :

- **Choix de technologie plus sûre et plus stable selon l'état de l'art actuel à défaut d'avoir une énergie spécifique élevée** : la sécurité des batteries Lithium-ion dépend de la chimie utilisée dans ses cellules. Certaines chimies permettent de réduire le risque d'emballement thermique et la dangerosité de ce dernier.
- **Intégration d'un module BMS – Battery Management System et d'un Fusible de sécurité** afin de contrôler la température des éléments et du système électronique de la batterie et de surveiller l'état de chaque cellule (processus de chargement / déchargement). Le BMS garantit que la batterie peut encore être utilisée de façon optimale avec des cellules vieillissantes, des capacités divergentes et des résistances internes (cell balancing).
- **Utilisation de matériaux moins sensibles aux augmentations de température dans les technologies de conception des batteries** (cathodes, anodes, électrolytes) :
 - Électrolytes (gels/solides LiPo, agents ignifugeants),

³ LiPF₆ : l'hexafluorophosphate de lithium ;

⁴ HF : acide fluorhydrique



- Séparateurs shut-down (polymères poreux triple couche PP/PE/PP avec revêtement céramique PVD) qui perdent leur porosité en cas de montée de la température suite à la fusion partielle d'une couche et qui empêchent donc le passage du courant,
- Fusibles thermiques et interrupteurs : BMS (stratégie de pilotage électro-thermique de la batterie sur consignes T, U, SOC⁵),
 - « Positive Temperature Coefficient » : fusible thermique au sein même de la cellule. Il interrompt les courants au sein de la cellule lorsque cette dernière chauffe ou surcharge.
 - « Current Interruption Device » : dispositif interne à la cellule qui interrompt le courant si la pression dans celle-ci dépasse une limite spécifiée.
- Events de surpression sur cellules des batteries : exemple du « Safety Vent », point de rupture théorique qui est activé en cas de pression de gaz interne conséquente et qui permet un dégagement contrôlé, empêchant ainsi tout éclatement violent.

L'utilisateur pourra mettre en place les mesures de préventions suivantes après évaluation de leur pertinence suite à son analyse préliminaire des risques environnementaux induits :

- **un aménagement d'aires de recharge de batteries avec des marquages visibles au sol**, ou/et à distance de toutes substances ou équipements pouvant contenir des substances inflammables,
- privilégier des murs /cloisons, de résistance au feu [REI] suffisante ou celle définie par la réglementation,
- **une aire de stockage spécifique pour les batteries endommagées** (par exemple un local de remisage matérialisé par une étiquette), avant leur évacuation :
 - isolée par une paroi présentant une tenue au feu EI 60/REI 60 (cf. arrêté du 03 août 2018 dépôt de charge VE de transport en commun),
 - ou à une distance minimale de sécurité à l'intérieur du site industriel.
- **la durée de stockage doit être limitée ou la quantité de batteries endommagées stockées réduite** afin d'éviter tout effet dominos en cas de départ de feu,
- les batteries (endommagées ou neuves) ne doivent pas être stockées avec toutes matières inflammables ou comburantes, certaines batteries sont incompatibles avec des conducteurs liquides, des agents oxydants, des acides et/ou des bases (se référer à la notice d'utilisation du constructeur),

Note : *Le stockage mixte avec d'autres produits n'est pas autorisé pour les batteries de puissance moyenne, d'après des préconisations de certains experts [6]. Il faut noter que dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de texte réglementaire spécifique pour le stockage de petite quantité d'accumulateurs lithium.*

- les bâtiments abritant les ateliers de charges sont équipés d'une ventilation mécanique en partie haute ou d'un dispositif d'évacuation naturelle de fumées et de chaleur permettant l'évacuation à

⁵ SOC : State of charge de la batterie



l'air libre des fumées/gaz de combustion, chaleur et produits imbrûlés dégagés en cas d'incendie (cf. arrêté du 03 août 2018 dépôt de charge VE de transport en commun),

- le site doit être équipé d'un système de détection automatique d'incendie ou une alarme permettant de donner l'alerte en cas d'incendie,
- mise en place des moyens de lutte contre l'incendie adaptés (se référer à la notice d'utilisation du fabricant de la batterie). Les fabricants et les intégrateurs de batteries estiment que les feux de batteries sont des classes ABC, cependant l'eau est excellent moyen d'extinction (voir note ci-dessous). Il est cependant important pour chaque industriel d'évaluer les risques et les dangers individuels présents sur le site et de mettre au point un système adapté d'extinction et de protection contre le feu, en collaboration avec des experts et des assureurs de biens.

Note : *Lors d'un feu de batterie lithium, des quantités de chaleurs extrême sont libérées, l'excellente capacité d'absorption de la chaleur de l'eau fait d'elle un moyen d'extinction en cas de feux batteries. En effet, l'utilisation le plus tôt possible d'eau en grandes quantités agit notamment grâce à l'effet de refroidissement d'une réaction nettement ralentie et donc sur le développement du feu également. L'extinction avec de l'eau fait que toutes les cellules endommagées, dont le boîtier est ouvert, sont déchargées lentement et définitivement au contact de l'eau [6]. Aussi l'eau contribue à solubiliser les acides présents dans les fumées et par conséquent à réduire significativement la concentration d'HF qui se retrouvent dans les eaux d'extinction [5].*

3.3 Risques chimiques et mesures de prévention

3.3.1 Risques chimiques [5]

Les risques chimiques provoqués par les batteries Li-ion sont faibles dans les conditions normales d'utilisation contrairement aux batteries au plomb-acide (l'électrolyte acide sulfurique est corrosif, et peut également créer un dégagement gazeux de trihydrure d'antimoine en cas de surcharge). Les batteries Li-ion de par leur composition (combinaison d'électrodes fortement oxydantes et réductrices en contact avec un électrolyte organique inflammable) peuvent devenir instables à des températures élevées. En effet, des utilisations inhabituelles/abusives (surcharge, court-circuit, échauffement externe...) peuvent provoquer des augmentations brutales de température occasionnant une explosion, des feux ou des dégagements de produits toxiques.

Dans ces cas, l'exposition à la solution électrolytique peut se produire par inhalation, ingestion, contact avec la peau ou/et avec les yeux causant les accidents potentiels suivants :

- irritation respiratoire suite à l'inhalation de vapeur ou de fumée toxique provenant d'une batterie/cellule endommagée,
- brûlures chimiques de la bouche, de l'œsophage et/ou de la voie gastro-intestinale suite à l'ingestion de composant,
- irritation de la peau / des yeux par contact avec une cellule endommagée, ou un composant pulvérulent.



3.3.2 Mesures de prévention

Afin de prévenir et/ou de mieux gérer les émissions de substances toxiques ou corrosives en cas d'incendie et de limiter leurs impacts, il convient de considérer les mesures suivantes :

- Port d'EPI : gants, lunettes de protection..., pour la manutention de batterie endommagée,
- Contrôle d'atmosphère de l'air ambiant, détection gaz lourds en partie basse des locaux,
- Port d'appareils respiratoires isolants (ARI) lorsqu'il y a des fumées toxiques,
- Ventilation des locaux fermés.

QUE RETENIR SUR LES RISQUES DES BATTERIES LI-ION ?

FOCUS : EMBALLEMENT THERMIQUE [5]

L'un des facteurs pouvant aggraver les risques (incendie-explosion, chimique) des batteries Li-ion est ***l'emballement thermique***.

Cause : la température à l'intérieur d'une cellule est déterminée par l'équilibre entre la chaleur générée et celle dissipée par la cellule. Des réactions chimiques exothermiques se produisent entre les électrodes et l'électrolyte lorsque les cellules atteignent une certaine température (fonction de la chimie mais en général de l'ordre de 130 à 150°C). Cette augmentation de température peut être provoquée par des conditions abusives d'utilisation (surchauffe, feu, court-circuit, surcharge, choc, court-circuit interne ou externe...).

Si cette chaleur produite n'arrive pas à être dissipée suffisamment par la cellule, les réactions s'accroissent provoquant une augmentation rapide de la température pouvant conduire à un emballement thermique.

Conséquences : les événements suivants peuvent donc se produire :

- Rupture de l'enveloppe extérieure de la cellule due à la pression générée par la vaporisation de l'électrolyte conduisant à des défaillances mécaniques internes,
- Fuites de l'électrolyte (toxique, inflammable et corrosif) sous forme liquide et également gazeux suite à la perte de confinement de la cellule → mélange des vapeurs générées avec l'air → atmosphère explosive (ATEX)
- Dégagement de fumées particulièrement toxiques et corrosives contenant du phosphore, du fluor et du lithium causé par les sels d'électrolyte.

Prévention : l'emballement thermique causé sur surcharge électrique (ou autres événements internes à la cellule) peut être prévenu grâce au déclenchement de deux mécanismes :

- un **court-circuit électrique en cas de surcharge électrique activé par le BMS** et
- des **dispositifs autonomes (irréversibles)** basés sur un changement de la perméabilité du séparateur aux ions lithium. Cependant, il est inévitable en cas de chauffage externe si la source de chauffage n'est pas retirée à temps.

Note : *l'emballement thermique peut être un processus relativement lent et qui peut donc se déclencher plusieurs heures voire plusieurs jours après l'événement initiateur. Il faudrait donc particulièrement de surveiller une batterie ayant subi un tel événement et de contrôler si possible l'évolution de sa température.*

Au final, les batteries Li-ion ne présentent pas de risques spécifiques, lorsqu'elles sont utilisées dans les conditions normales (température, tension, état de charge). La figure ci-dessous présente l'influence de la température et de la tension dans l'utilisation de la batterie. La plage $-10^{\circ} < T^{\circ} < 120^{\circ}\text{C}$, pour une tension, variant entre $2 < U < 4,2\text{V}$ est la zone sécurisée d'utilisation d'une batterie. En cas de doute, il faut toujours se référer à la plage d'utilisation préconisée par le fabricant de la batterie ou l'intégrateur indiquée dans la notice d'utilisation.

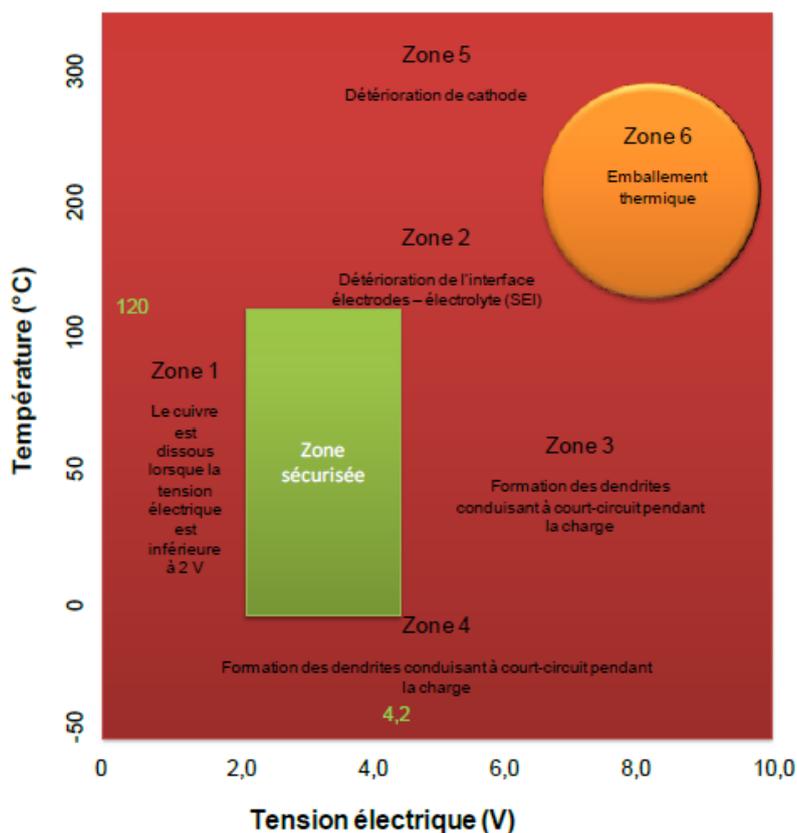


Figure 7: Influence de la température et de la tension sur la sécurité des batteries Li-ion [5]

Les mesures de prévention listées ci-haut n'exemptent pas l'application de la réglementation en vigueur.

4. Stockage et recyclage

4.1 Stockage

Les précautions à prendre pour le stockage de la batterie sont les suivantes :

- ne pas stocker la batterie complètement déchargée
- stocker une batterie chargée selon le pourcentage de charge indiqué dans sa fiche sécurité,
- ne pas stocker la batterie en dehors de la plage de température indiquée par le fabricant afin d'éviter une détérioration de la batterie ou un vieillissement de la batterie,
- isoler les batteries endommagées sur une aire de stockage spécifique (à distance raisonnable de toutes substances/produits inflammables ou dans un espace spécifique dédié) avant leur évacuation (voir point 3.2.2)

Toutefois, une analyse des risques au cas par cas doit être effectuée par l'utilisateur de batteries pour le stockage de batteries endommagées avant leur évacuation. Les mesures de protection contre les incendies doivent être adaptées en fonction de la réglementation en vigueur.



4.2 Recyclage et seconde vie

4.2.1 Seconde vie

Les filières de seconde vie en France comme en Europe sont en cours de réflexion ou de développement. L'INERIS, dans son rapport [5], estime que les risques propres aux batteries en 2nde vie des véhicules électriques à gérer au cours des étapes de collecte, transport vers des unités de qualification ou reconditionnement des packs..., sont très semblables à ceux induits au cours de la « 1^{ère} vie » de la batterie. Et qu'il faudrait également prendre en compte les effets non parfaitement cernés du vieillissement des cellules et des packs au niveau de son impact sur l'intégrité mécanique et électrique des éléments entrant dans cette « 2nde vie ».

4.2.2 Recyclage

Les différents accidents observés sur les sites de traitement de piles et accumulateurs mettant en cause les batteries Li-ion / métal montrent qu'il faudrait également évaluer l'intégrité des batteries qui sont envoyées en traitement, notamment celles qui ont été endommagées.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADEME – *Étude de la seconde vie des batteries des véhicules électriques et hybrides rechargeables*, 2011
- [2] Rapport INERIS – *Déchets de batteries au lithium : classement et état des lieux des filières de gestion*, 2014
- [3] Rapport final CETIM – *Système de contrôle des batteries (BMS) et Gestion de flottes de batteries*, 2018
- [4] Rapport final CETIM – *Technologies émergentes de batteries électriques*, 2017
- [5] Rapport INERIS – *Approche de la maîtrise des risques spécifiques de la filière Véhicules Électriques*, 2011
- [6] Risk Experts – *Batteries au Lithium - Sécurité des batteries au lithium : Connaître les risques et mieux prévenir les sinistres (version 1)*, juillet 2016
- [7] Rapport de thèse de doctorat – *Compréhension et modélisation de l’emballage thermique de batteries Li-ion neuves et vieilles*, Sara ABADA, 2016.