



**STOCKAGE
STATIONNAIRE
DE L'ÉNERGIE :
RISQUES ET
SOLUTIONS
ENVISAGEABLES**

**STOCKAGE
STATIONNAIRE
DE L'ÉNERGIE :**
RISQUES ET
SOLUTIONS
ENVISAGEABLES

PRÉFACE DU CEA

Conformément aux recommandations du GIEC et suite à l'Accord de Paris, la France s'est engagée, dans le cadre de sa Stratégie Nationale Bas-Carbone définie en 2015 et de la loi énergie-climat adoptée en 2019, à atteindre la neutralité carbone à horizon 2050. Le CEA conduit à ce titre des recherches sur les énergies bas carbone. Il contribue de par ses activités de recherche au transfert vers l'industrie des innovations nécessaires à la mise en œuvre de cette stratégie énergétique durable, répondant à la nécessité de réduire la dépendance aux énergies fossiles ainsi qu'aux matériaux critiques, tout en respectant les plus hautes exigences en termes de sécurité et de protection de l'environnement.

L'institut CEA-Liten, implanté sur les sites de Grenoble et Chambéry (campus de l'Ines), concentre ses activités sur les énergies renouvelables et développe des technologies au meilleur niveau mondial dans des domaines clés que sont par exemple le solaire photovoltaïque, les réseaux énergétiques et leur pilotage, ou le stockage de l'énergie incluant le vecteur hydrogène et les batteries.

Avec plus de 30 ans d'expérience en Recherche et Développements sur les batteries, le CEA a acquis une expertise reconnue dans ce domaine sur toute la chaîne de valeur des matériaux et composants jusqu'à leur intégration dans les véhicules ou pour des applications de stockage stationnaire. Au-delà des enjeux d'innovation sur les performances et la durabilité, un des axes forts de développement est l'amélioration de la fiabilité et de la sécurité des batteries. Pour ce faire, le CEA dispose de plateformes technologiques et numériques de caractérisation avancée, de modélisation et de simulation pour dimensionner, comprendre et anticiper les phénomènes physico-chimiques afin de proposer des solutions plus performantes, durables et sûres.

Afin d'accompagner le déploiement massif de ces technologies, le CEA-Liten contribue aux évolutions des normes et de la réglementation avec des recommandations basées sur son expertise, ses moyens d'essais en laboratoire et en conditions d'usages normales, dégradées ou abusives. Par ailleurs, les unités de la direction du CEA-Grenoble apportent leur soutien en prévention, contrôle, surveillance, information et intervention pour les installations exploitées sur les différents sites.

En tant qu'acteur R&D de référence dans ce domaine, tant sur les aspects technologiques que sur la gestion et la prévention des risques, nous avons été ravis de contribuer sous l'impulsion du SDSIS 73 au groupe de travail dont l'objectif était d'aborder les risques en amont du développement de la filière. Ce document est donc le fruit d'un travail de synthèse qui se veut à la fois pédagogique et opérationnel pour que chacun des acteurs concernés puisse mieux appréhender la technologie des batteries, leur utilisation, pour les différents usages industriels, résidentiels ou de mobilité.

François LEGALLAND, *Directeur du CEA-Liten*
Bruno FEIGNIER, *Directeur du CEA Grenoble*

PRÉFACE DU DGSCGC

Ces dernières années, la lutte contre le réchauffement climatique a incité les décideurs politiques à mettre en place, à travers la loi et la réglementation, des objectifs ambitieux de réduction des émissions de gaz à effet de serre occasionnant le déploiement de plus en plus massif des sources de production d'énergie d'origines renouvelables. L'aspect intermittent de la production d'énergie inhérent à ces technologies n'est pas sans poser de problèmes aux utilisateurs et gestionnaires de réseau pour assurer sa stabilité. Pour limiter cette contrainte, la filière met en place des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie à travers des batteries de type Lithium-Ion. Ces dispositifs sont donc associés aux énergies renouvelables dans des bâtiments de différents types.

Dans ce cadre, des risques nouveaux peuvent apparaître et mettre à mal des doctrines d'intervention existantes ainsi que la sécurité des bâtiments concernés. De par les spécificités chimiques et les densités volumiques d'énergie des technologies des batteries Li-Ion, les réactions de ces systèmes à des événements extérieurs indésirables peuvent amener à des comportements dangereux pour les intervenants et pour les bâtiments.

Face à cette problématique, j'ai missionné mes services afin qu'un groupe travail pluridisciplinaire soit mis en place et qu'un document, destiné aux services de secours dans l'ensemble de leurs prérogatives (opération, prévention, formation) mais aussi aux professionnels de la filière, aux assureurs, aux normalisateurs et aux rédacteurs de réglementation, soit rédigé. Un travail conséquent a donc été mené en vue d'identifier les phénomènes à risques, les moyens de les traiter par l'opération mais aussi sur le plan de la prévention dans le but d'améliorer la compréhension et la connaissance des événements accidentels pouvant intervenir sur les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie en milieu confiné.

Aujourd'hui, je suis particulièrement fier de voir ce travail abouti et je tiens à souligner le sérieux et le professionnalisme des contributeurs à ce projet.

Ce rapport, sans avoir la prétention de traiter avec exhaustivité l'ensemble de la problématique, permettra, j'en suis certain, de faire progresser l'ensemble de la filière et à fortiori les services d'incendie et de secours dans la prise en compte des contraintes de sécurité, libérant ainsi tout le potentiel de déploiement de cette filière clef pour atteindre les engagements de la France sur la lutte contre le réchauffement climatique.

Pour finir, je tiens à remercier les services d'incendie et de secours qui ont participé à ces travaux pour les moyens mis en place, l'expertise déployée et l'esprit d'ouverture et de curiosité dans lequel ce travail s'est déroulé. Je remercie enfin les contributeurs financiers qui ont permis qu'un tel document soit mis gracieusement au service de la profession.

Alain THIRION,

Préfet, Directeur Général de la Sécurité Civile et de la Gestion des Crises

Avant-propos	6
Lexique	7
Synthèse	8
Introduction	10

1 - SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE : ÉTAT DES CONNAISSANCES ET DES TECHNOLOGIES **15**

Les schémas électriques	20
Schéma général	20
Schéma d'une installation d'autoconsommation individuelle (sans stockage)	21
Schéma d'une installation d'autoconsommation individuelle (avec stockage)	21
Schéma d'une installation d'autoconsommation collective avec production partagée et des productions individuelles	22
Installation PV avec stockage	23
Installation de stockage industrialisée autonome	24
Installation de stockage intégrée au réseau de distribution	25
La normalisation	26
La normalisation du monde électrique :	26
La normalisation spécifique aux produits de stockages électrochimiques	28
Compléments	30
Les différentes technologies de batteries	31
Batteries à électrolyte aqueux	31
Batteries à électrolyte organique	34
Batteries à électrolyte solide	36
Focus sur les batteries lithium-ion	37
Matériaux chimiques et composition internes de la technologie Li-ion	38
Performances du Li-ion	41
Les comportements sécuritaires du lithium Ion	42
Les facteurs de formes et organes de protection des cellules Li-ion	44
Les assemblages	48
Base de données photos	50
Performances et grandeurs électriques caractéristiques	52
Références	53

2 - CARACTÉRISATION DES RISQUES ET DE L'ACCIDENTOLOGIE DES SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉNERGIE **55**

L'identification du système de stockage électrochimique de l'énergie	59
Energie contenue dans une batterie Li-ion	60
Le risque électrique	63
Le risque toxique	65
Le risque thermique	66
Le risque mécanique	68
Accidentologie	69
Evolution de l'accidentologie	69
Accidentologie par filière et par origine	70
Accidentologie par quantité en jeu	71
Accidentologie selon les effets et conséquences	72

Accidentologie selon les moyens d'extinction employés	73
Hiérarchisation des risques	74
Sources	77
Synthèse sur les risques et l'accidentologie	77

3 - ESSAIS : CONDITIONS ET LIMITES **79**

Objectifs des essais	83
Conditions et limites des essais	84
Dimension des batteries et facteur d'échelle	84
Reproductibilité	84
Représentativité des essais	84
Principaux résultats et synthèse des essais	85
Moyens	86
Résultats techniques et scientifiques des essais	87
Essais d'augmentation facteur d'échelle	87
Comparaison de 2 chimies différentes	92
Agression thermique sur un module 4s3p	94
Surcharge d'une cellule sans limitation de tension	99
Rapports d'analyses du VDIP	101

4 - ANALYSE SYSTÉMIQUE ET SITUATIONS ENVISAGEABLES **103**

Analyse « systémique » du système de stockage électrochimique de l'énergie	107
Description de la méthode	107
Source de danger	108
Flux de danger	108
Cible	114
Événements initiateurs	114
Événements amplificateurs	115
Évènements de renforcement	115
Différentes situations envisageables	116
Evolutions prévisibles du sinistre	116
Événements non-souhaités	117
Situations envisageables	120
Les différentes barrières envisageables	122
Barrières préventives	122
Barrières protectrices	124
Bilan de l'analyse systémique des systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie	128

5 - PRÉCONISATIONS OPÉRATIONNELLES **131**

Conduite des opérations de secours	135
Phase de déblai	137
Fin de mission des services de secours	138
Conclusions sur la partie opérationnelle	138
Annexes	141

AVANT-PROPOS

Depuis quelques années, l'émergence des énergies renouvelables et la recherche d'alternatives à la distribution centralisée de l'énergie électrique incitent à l'installation des batteries électrochimiques. Ces systèmes permettent de stocker l'énergie intermittente générée par les énergies renouvelables en vue d'une utilisation ultérieure.

Les interventions sur ces équipements, en défaut ou en cas de sinistre, présentent des risques qu'il est nécessaire de prendre en compte pour gérer au mieux les interventions des services de secours.

Les pages qui suivent sont la synthèse pratique des questions relatives aux risques factuels présentés par les éléments de stockage électrochimique et les installations électriques qui y sont associées.

Elles sont le fruit de nombreux échanges entre les services de secours, les chercheurs et les industriels soucieux d'apporter des réponses claires aux questions des sapeurs-pompiers.

Ce document se veut représentant des connaissances des auteurs au moment de la rédaction de ces lignes. Il n'est en aucun cas exhaustif et ne saurait constituer une référence absolue en matière de sécurité des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie dans les bâtiments.

Les préconisations données dans ce rapport ne valent pas réglementation. Elles sont le fruit du partage d'expérience des experts du groupe de travail. Elles permettent de donner aux décideurs, normalisateurs, rédacteurs de réglementation, assureurs, services d'incendie et de secours, industriels, chercheurs et acteurs de la filière des éléments clefs de décision, d'interprétation et d'appréhension des risques. Elles permettent d'apporter des solutions aux problèmes soulevés sur le plan théorique aussi bien que sur le plan pratique.

Ce travail est voué à évoluer en fonction des connaissances, de l'émergence de nouvelles technologies et des retours d'expériences.

LEXIQUE

A

Abonné : entité raccordée au réseau de distribution d'énergie électrique publique

AC : Alternating Current : Courant Alternatif

ARI : Appareil Respiratoire Isolé

ASI : Alimentation Sans Interruption

Autoconsommation : action qui consiste à consommer la production que l'abonné a produit dans son installation

B

Batterie : assemblage d'éléments électrochimique : source in-interruptible (24H/24)

BMS : Battery Management System : Système de gestion de la batterie ayant pour rôle de gérer la charge et la décharge de la batterie ainsi que sa sécurité et l'équilibrage des cellules la constituant

C

COS : Commandant des Opérations de Secours

CTA : Centre de Traitement de l'Alerte

D

Datasheet : Fiche technique

DC : Direct Current : Courant Continu

E

ERP : Établissements Recevant du Public relevant de la réglementation du ministère de l'intérieur

ERT : Établissements Recevant des Travailleurs relevant de la réglementation du ministère du travail

ENR : Énergies Renouvelables

EPI : Équipement de Protection Individuel

I

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement relevant de la réglementation du ministère de la Transition écologique et solidaire.

H

Habitat : Installations mises en œuvre dans un cadre domestique qui relève de la DHUP (département du ministère de la Transition écologique et solidaire).

L

LDV : Lance à Débit Variable

P

PV : (source photovoltaïque) source d'énergie basée sur la conversion de l'énergie solaire en production d'électricité : source in-interruptible (en présence de lumière)

S

SOC : State Of Charge : état de charge pour une batterie

SOH : State Of Health : état de santé pour une batterie

T

TNT : Tri Nitro Toluène

U

UPS : Uninterruptible Power Supply : Alimentation Sans Interruption

W

Wh : Watt heure : unité de mesure de l'énergie stockée dans une batterie.

SYNTHÈSE

Le Groupe de Travail « SYSTEMES DE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE DE L'ENERGIE » a été mis sur pieds afin :

- D'étudier les risques électriques, mécaniques et chimiques des systèmes de stockage de l'énergie au niveau des bâtiments et infrastructures à l'exclusion des véhicules (sauf cas particulier des véhicules électriques stationnés dans un environnement confiné, voir Introduction).
- De proposer des méthodes opérationnelles et d'éventuelles dispositions normatives de mise en œuvre afin de limiter ces risques.

Les études menées ont permis d'identifier que la littérature ne traitait pas la totalité des risques envisagés en situation dégradée.

Les risques résiduels ont par conséquent été identifiés et ont fait l'objet d'essais afin de qualifier les comportements et quantifier les différents vecteurs de danger pour les intervenants. Les essais ont été menés en plusieurs campagnes réparties sur trois ans. Ils ont permis de couvrir des domaines d'application utilisant des simples cellules de quelques watts heure (Wh) à des systèmes de batteries de 40kWh. Environ 6 tonnes de batteries ont été utilisées à différents états de charges et dans différentes configurations.

Ces essais ont notamment porté sur :

- Le comportement face au feu en milieu ouvert et en milieu confiné (agression extérieure).
- L'identification et la quantification des toxiques générés
- Le comportement en surcharge et les risques de propagation engendrés (défaut lié à la batterie elle-même ou à son système de gestion)
- Le comportement en situation d'écrasement
- Les effets d'échelle liant le volume de la batterie et la criticité des risques

Les moyens de traitement et de réduction des risques ont été mis en œuvre et analysés lors d'essais dédiés.

Ces moyens sont :

- Les premiers moyens d'intervention de type extincteurs.
- Les poudres.
- La mousse.
- L'aspersion à l'eau.
- L'immersion.

Les résultats montrent clairement que le meilleur moyen d'extinction reste l'eau. Elle doit être utilisée en quantités importantes, généralement au-delà de ce qui est usuel pour des feux communs de volume comparable, afin de stopper la réaction d'emballlement thermique en chaîne. Les quantités sont à adapter à la situation et notamment au regard de la capacité de batterie (kWh), de son confinement éventuel et de son état de charge. L'immersion demeure la meilleure solution pour traiter un emballlement thermique de batterie.

Selon les essais pratiqués et les relevés effectués, la toxicité des fumées n'est pas supérieure à celle d'un incendie classique en milieu ouvert. Néanmoins, il conviendra d'être particulièrement vigilant aux effets de concentration des toxiques dans un milieu confiné.

Un phénomène particulier devant attirer la vigilance a été découvert lors des essais menés par le groupe de travail. Il est caractérisé par l'émission de fumées blanches froides lors de l'inertage (via un gaz inerte ou un moyen d'étouffement) d'un emballement thermique de batterie. Ces fumées sont particulières du fait qu'elles soient froides et se répandent par le sol mais aussi du fait de leur forte inflammabilité. En milieu confiné, et notamment au moment de l'ouverture de porte sur ce milieu, l'embrassement de ces fumées peut provoquer une onde de pression explosive mettant en danger les personnels de secours. Malheureusement, ce phénomène a été observé lors d'un premier retour d'expérience aux Etats Unis lors d'un incendie sur un conteneur de stockage de 2 MWh occasionnant des blessures sérieuses à 4 sapeurs-pompiers.

In fine, une proposition de méthodologie opérationnelle a été rédigée en vue de traiter les différentes situations dégradées analysées lors de ces travaux.

Cette étude a nécessité la mise en œuvre de moyens conséquents tant en termes de quantité d'essais (plus de 50 essais différents réalisés) que de moyens d'analyse (laboratoire mobile équipé d'un spectromètre de masse : Véhicule de Détection, d'Identification et de Prélèvements). Elle constitue certainement, même si elle n'est pas exhaustive, un travail remarquable sur le sujet et s'efforce d'apporter des réponses les plus claires et les plus complètes possibles aux problématiques de mise en œuvre et de sécurité des batteries de technologie Li-Ion dans un usage de stockage stationnaire.

INTRODUCTION

L'émergence, sur le marché de la distribution d'énergie électrique, de systèmes de stockage électrochimique de différentes échelles (quelques kWh à quelques MWh), dans des applications bâtementaires notamment, met en exergue les risques que représentent ce type de système pour son environnement mais aussi pour les personnels de secours. L'étude est cantonnée aux applications bâtementaires. Les systèmes embarqués sont exclus à l'exception des véhicules électriques ou hybrides stationnés dans un volume confiné (garage, box, petit garage souterrain) et dans le cas exclusif où cela occasionnerait, de par la complexité de l'intervention, des difficultés d'accès ou une impossibilité à mettre en œuvre les techniques opérationnelles inscrites dans le Note d'Information Opérationnelle sur les interventions sur les véhicules électriques (NIO Intervention sur les véhicules électriques et hybrides, Juin 2012).

Le travail de ce groupe a consisté à :

- Recenser les typologies d'installations en présence (bâtiments industriels, ERP...) pour en faciliter l'identification,
- Recenser les technologies de batteries existantes,
- Recenser les travaux internationaux menés sur les risques incendies liés aux batteries,
- Recenser les retours d'expériences sur les feux de batteries,
- Cartographier les comportements des batteries en présence de sinistre,
- Définir, réaliser et interpréter les essais à mener pour lever les risques résiduels,
- Proposer les différentes méthodologies opérationnelles en fonction du contexte et des technologies en présence,
- Expérimenter ces méthodologies,
- Proposer, éventuellement, des dispositions normatives de mise en œuvre afin de limiter ces risques (domaine de la prévention).

Le groupe de travail est constitué des services d'incendie et de secours suivants :

- SDIS 73 (Savoie) : pilote et initiateur de la démarche
- SDMIS (Rhône et métropole de Lyon)
- SDIS 38 (Isère)
- DGSCGC : Direction Générale de la Sécurité Civile et de la Gestion des Crises : commanditaire de cette étude

Le CEA participe au groupe de travail via son institut LITEN amenant l'expertise en électrochimie et en tests abusifs sur les batteries. Le CEA est aussi représenté par la FLS (Force Locale de Sécurité de Grenoble) qui apporte son expertise en retours d'expériences et en gestion des risques en tant que pompiers du CEA.

Alain Menier (Elektek), et Raymond Alazard contribuent à l'expertise normative et en génie électrique.

Les sociétés Accuwatt et SNAM participent au groupe de travail en apportant leur expertise, leurs moyens et les batteries nécessaires aux essais.

Les membres du groupe de travail :

David BRUN-BUISSON :

David BRUN-BUISSON est ingénieur matériaux diplômé du conservatoire National des Arts et Métiers. Il travaille depuis 15 ans au CEA sur des activités de recherches et développements de batteries. Son travail lui a permis de développer une expertise batterie, plus spécifiquement du Li-ion, sur des actions de compréhension des mécanismes de dégradation en vieillissement et en abusifs, en déployant des techniques de post-mortem et de caractérisations électriques et physico-chimiques. Aujourd'hui, il est en charge de la gestion technique d'une plateforme CEA de tests abusifs de batteries Li-ion, de l'échelle de la cellule au pack. L'objectif de ses travaux est de comprendre le comportement abusif du Li-ion, afin de développer des solutions de mitigation de la sécurité du Li-ion.

Expert Nicolas CHAINTREUIL :

Ingénieur-chercheur expert sur les sujets de sécurité électrique pour les systèmes photovoltaïques au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA). Nicolas est sapeur-pompier volontaire et Officier expert sapeur-pompier en charge des risques émergents liés aux nouvelles technologies de l'énergie au Service Départemental d'Incendie et de Secours de la Savoie. Fort d'une expérience de 15 ans dans le domaine des énergies nouvelles, il a notamment contribué à la sensibilisation des Sapeurs-Pompiers sur ces sujets et est rédacteur du guide national sur les risques liés aux installations photovoltaïques ainsi que des guides de doctrines opérationnelles avec la Direction Générale de la Sécurité Civile et de la Gestion des Crises. Il intervient dans ces pages au titre d'Officier Expert sapeur-pompier.

Serge CORONNEL :

Serge est Sapeur-Pompier de Paris pendant 19 ans, de 1983 à 2002. Il dirige des interventions pour feux, secours à personne et accidents technologiques (spécialiste NRBC). Dans les dernières années il remplit des missions de prévention-prévision à la bibliothèque nationale de France « François Mitterrand » en qualité de détaché auprès du ministère de la culture. En 2002 Serge rejoint le CEA de Grenoble. Il occupe les fonctions de responsable de la cellule incendie et d'ingénieur sécurité de la FLS (service de sécurité intervention de l'entreprise). A partir de 2017, il est en charge de la protection physique (sûreté-malveillance) du site. Il est agréé par le CNPP pour le risque incendie (INSSI) et le risque sûreté-malveillance (CERIC).

Julien DEVILLE :

Ingénieur chimiste, spécialisé en environnement et risques industriels, Julien a occupé depuis 14 ans différents postes d'ingénieur sécurité au sein d'installations du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives. Ses différentes expériences lui ont permis d'acquérir une bonne expérience en matière de maîtrise des risques majeurs en laboratoire de développement et d'industrialisation. Il est actuellement ingénieur sécurité à l'Institut National de l'Énergie Solaire, en charge notamment de la maîtrise des risques au sein du Laboratoire Stockage Stationnaire pour Application dans le domaine des Énergies Renouvelables.

Sébastien DUMENIL :

Titulaire d'un DUT de chimie à l'Université de Mans, il rejoint en 2003 la société RENO pour l'analyse de fertilisants. En 2004, il intègre la startup APIBIO / Biomérieux pour développer des puces à ADN. En 2005, il travaille pour Vernis Soudé à la création de nouvelles teintes automobile pour PSA. Depuis 2006, il est technicien de recherche au CEA. D'abord à l'INAC en recherche fondamentale sur les biotechnologies et la technique SPR (Surface Plasmon Resonance). Puis en 2012 au laboratoire de stockage électrochimique basé à INES sur la caractérisation des batteries lithium et les différents essais abusifs. Il développe des expériences autour de la génération de gaz par les batteries lithium et collabore avec des industrielles comme Thalès, airbus, Samsung... Il participe à plusieurs projets Européens comme STALLION ou ESA (European Spacial Agency).

Il rejoint en 2021 le laboratoire de pilotage et intégration des réseaux électriques.

Lieutenant Colonel Christophe GAY :

Pilote du groupe ayant conduit à la rédaction du présent rapport.

Chef du pôle ressources techniques au sein du service départemental d'incendie et de secours de la Savoie après avoir été durant 10 ans chef du groupement opérations en charge de la doctrine opérationnelle. C'est à ce titre qu'il a piloté le groupe de travail ayant conduit à la rédaction de ce rapport.

Conseiller technique zonal risques chimiques pour l'Etat Major Interministériel pour la zone de défense Sud Est.

Intervenant à l'ENSOSP dans le domaine du Risque Chimique.

Dr. Nicolas GUILLET :

Dr. Nicolas Guillet est un spécialiste des matériaux et de la caractérisation des systèmes électrochimiques. Après une thèse de doctorat à l'école des Mines de St Etienne, et deux ans de spécialisation post-doctorale à l'INRS Énergie et Matériaux de Varennes (Qc, Canada), il a rejoint l'équipe hydrogène et piles à combustible du CEA Liten en 2005. Basé sur le campus INES du Bourget du Lac depuis 2013, il met à profit ses connaissances et son expertise sur l'étude et la caractérisation des systèmes de stockage électrochimique (batteries, piles à combustible, électrolyseurs...) pour le stockage de l'énergie électrique dans des applications stationnaires.

Loïc LONARDONI :

Ingénieur chercheur au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA), Loïc travaille depuis plus de dix ans sur les thématiques de caractérisation et de sécurité des systèmes incorporant des batteries Li-Ion. Il a commencé sa carrière d'ingénieur dans le domaine aérospatial sur la distribution de puissance des satellites (des panneaux solaires et de la batterie jusqu'au différents équipements de communication). Par la suite il a travaillé sur la caractérisation des packs batterie dans le domaine du transport (validation fonctionnelle du BMS et du système globale). Enfin il s'est orienté dans le domaine de la sécurité des cellules Li-Ion en intégrant la plateforme essais abusifs du CEA.

Capitaine Christophe MARRA :

Chef du bureau des risques industriels et technologiques au groupement prévision du SDIS de l'Isère, il est l'interlocuteur des exploitants et des services de l'Etat pour les sujets relatifs à la prévention industrielle et aux risques émergents.

Il participe aux opérations de secours et aux retours d'expérience en qualité de chef de colonne et de conseiller technique en risques chimiques.

Alain MENIER :

PDG de ELEKTEK c&I et CEO du dispositif global ELEKTEK (86 métiers et offres, 300 personnes), A Menier a été dans le passé, Directeur Technique et Marketing de diverses groupes et ETI industriels leaders de la filière électrique et Énergie et il est toujours normalisateur à l'AFNOR dans diverses commissions. Il a été historiquement impliqué dans les normes PV et les problématiques pompiers pour les interventions sur site PV. Il intervient ce jour dans les structurations de filières ENR à l'étranger sur mandat de la CE et des DUE (délégation de l'union Européenne).

Capitaine Cédric PASQUIER :

Capitaine de sapeurs-pompiers et ingénieur en chimie de formation, Cédric travaille au groupement réponse aux crises majeures et aux attentats du Service Départemental et Métropolitain d'incendie et de Secours (Rhône). Il est également conseiller technique départemental en risque chimique et en charge de la mise en œuvre du Véhicule de Détection, d'Identification et de Prélèvement (VDIP) de la zone sud-est. A ce titre, il a participé à plusieurs projets sur l'évaluation de la toxicité des fumées d'incendie, sur l'harmonisation des capacités nationales de prélèvement NRBC, et sur l'amélioration de la réponse biologique de terrain.

Commandant Mathieu RIEDINGER :

Titulaire d'un diplôme d'ingénieur-maître en gestion des risques industriels, Mathieu est commandant de sapeur-pompier professionnel au sein du Service Départemental d'Incendie et de Secours de la Savoie. Il y occupe les fonctions d'adjoint au chef du groupement opérations, stratégie et doctrine opérationnelle et est plus particulièrement en charge de l'analyse et de la conception de la réponse opérationnelle. Il est également conseiller technique départemental en risques chimiques et en charge de l'équipe spécialisée qui compte 150 sapeurs-pompiers. Mathieu contribue régulièrement à la rédaction de la doctrine opérationnelle des sapeurs-pompiers savoyards et a été impliqué dans plusieurs projets et travaux dans les domaines NRBC.

Eric ZIMMERMANN :

Titulaire d'un DESS en radioprotection, Eric a occupé pendant 10 ans diverses fonctions dans le domaine de la radioprotection au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA). En 2009, il s'est reconverti dans la prévention du risque lié aux nanoparticules, en réalisant notamment de nombreuses expertises sur tout type de postes de travail en France comme à l'étranger. Il a également participé à l'écriture du guide méthodologique publié conjointement par le CEA, l'INERIS et l'INRS décrivant les recommandations en matière de caractérisation des potentiels d'émission et d'exposition professionnelle aux aérosols lors d'opérations mettant en œuvre des nanomatériaux. Depuis 2017, Eric s'occupe de formation et de retour d'expérience au sein de la Formation Locale de Sécurité du CEA Grenoble.

1

SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE ÉTAT DES CONNAISSANCES ET DES TECHNOLOGIES



GÉNÉRALITÉ

Le stockage de l'énergie électrique reste très majoritairement lié aux technologies des batteries d'accumulateur. Leur principe électrochimique fonctionne en **courant continu (DC)** contrairement à l'usage général qui est en **courant alternatif (AC)**. Par conséquent, le déploiement des stockages va consister à compléter les installations usuelles en courant alternatif par des installations et équipements en courant continu.





APPLICATION

L'évolution conjuguée des technologies ENR comme le photovoltaïque, du stockage comme le Lithium et de l'information numérique fait que la production centralisée de l'énergie à partir d'énergie fossile va pouvoir être partiellement substituée par une énergie davantage basée sur les sources et des éléments de stockage décentralisés.

Cette démarche de décentralisation, outre la réduction considérable des pertes en ligne due au transport de l'énergie, va permettre de stocker de l'énergie lorsqu'elle est surabondante afin de l'utiliser aux heures de pointe de consommation.

L'effacement des pointes va permettre d'optimiser très fortement les sources centralisées nécessaires et leurs réseaux de distribution.

La norme internationale d'installation IEC 60 364-8-2 se met en place sur ces thèmes ; elle a pour objectif de définir les principes généraux de la décentralisation de la production et les dispositions à mettre en œuvre afin d'assurer la sécurité des personnes, des animaux domestiques et des biens qui y sont confrontés.

Les stockages électrochimiques peuvent se retrouver dans différents contextes et applications :

- UPS (ASI) - Voiture dans le parking
- Stockage solaire (SSol) - Stockage connecté réseau Power Utility (SCPU) -
Stockage connecté réseaux résidentiel (SCRR)
- Correction cosphi - Super capacité (Bus aéroport de Nice)

LES SCHÉMAS ÉLECTRIQUES

FINALITÉS DU CHAPITRE

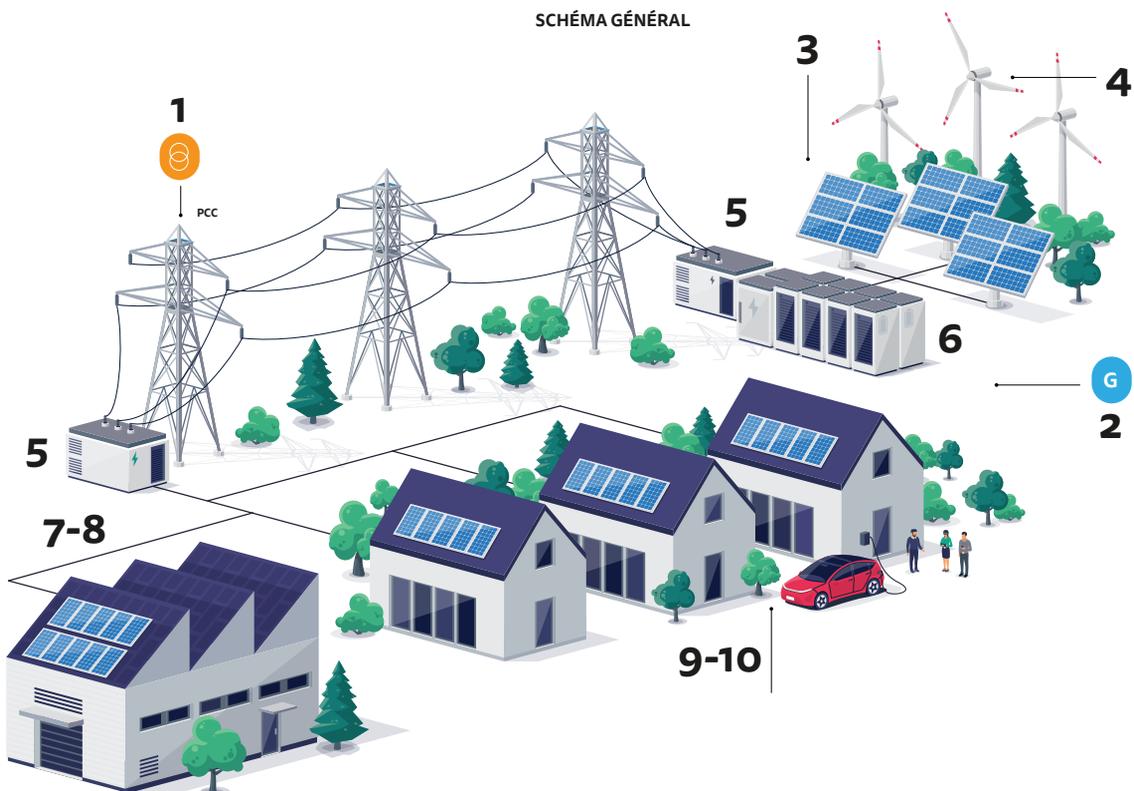
Ce chapitre décline les possibilités de positionnement de la fonction de stockage dans le but ultérieur de mieux en appréhender le risque électrique. A l'image de la problématique PV qui, pour les pompiers, avait fait naître un risque majeur lié au fait qu'en un point de l'installation électrique les sources dangereuses pouvaient alimenter ledit point par deux endroits (champ PV en DC, réseau de distribution AC), le rajout de stockage fait que maintenant le danger en un point pourrait être lié à l'arrivée du danger

électrique par trois sources qu'il conviendra de localiser et de sectionner.

Ce chapitre permet d'appréhender la diversité des schémas et donc l'impossibilité d'un recensement exhaustif.

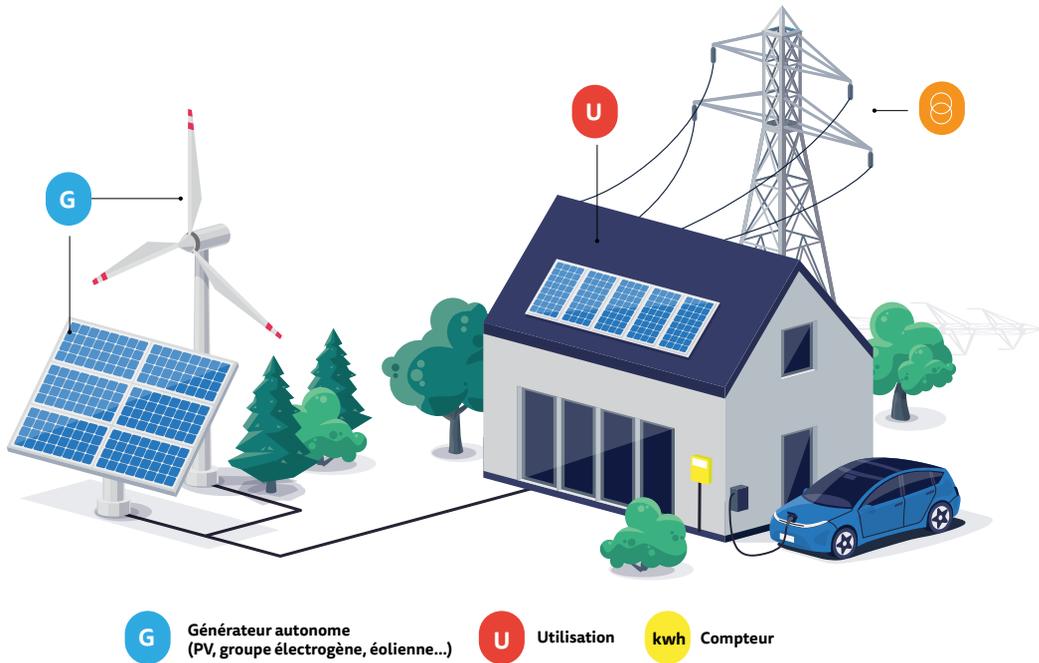
Concernant les tensions dangereuses (risques d'électrocution), notamment les notions de contacts directs (> 60Vdc) et indirects, la problématique de stockage ne rajoute aucune autre complexité intellectuelle à celle du PV.

Schéma général



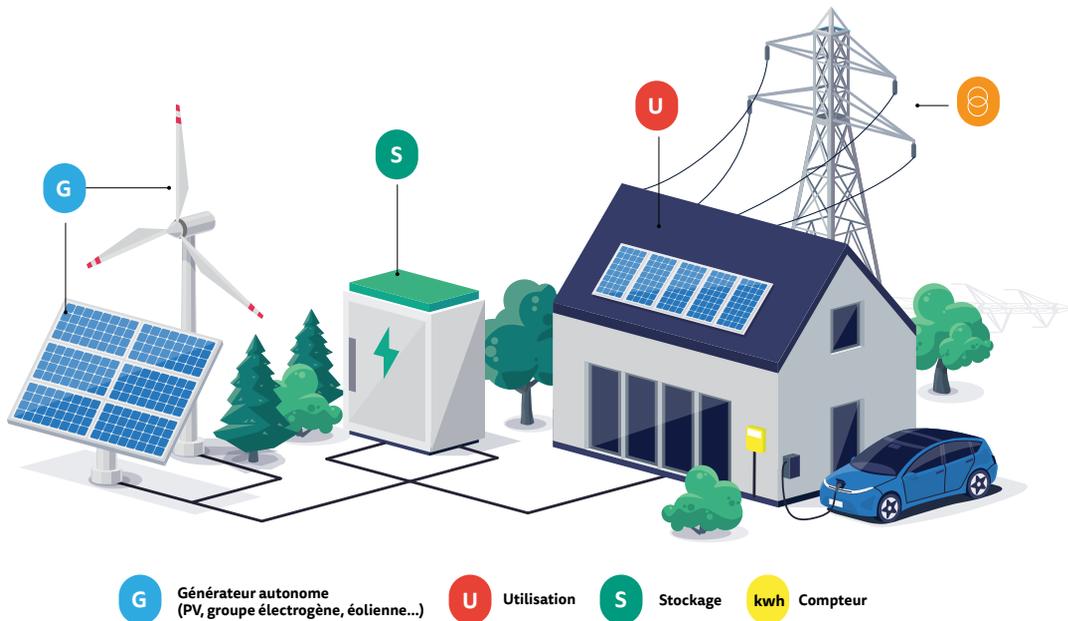
1 - Transformateurs du réseau de distribution 2 - Groupe électrogènes 3 - Générateur PV 4 - Éoliennes 5 - Transformateurs 6 - Batteries de stockage 7 - Convertisseurs 8 - Moteurs 9 - Tableaux de distribution 10 - Équipements domestiques

Schéma d'une installation d'autoconsommation individuelle (sans stockage)



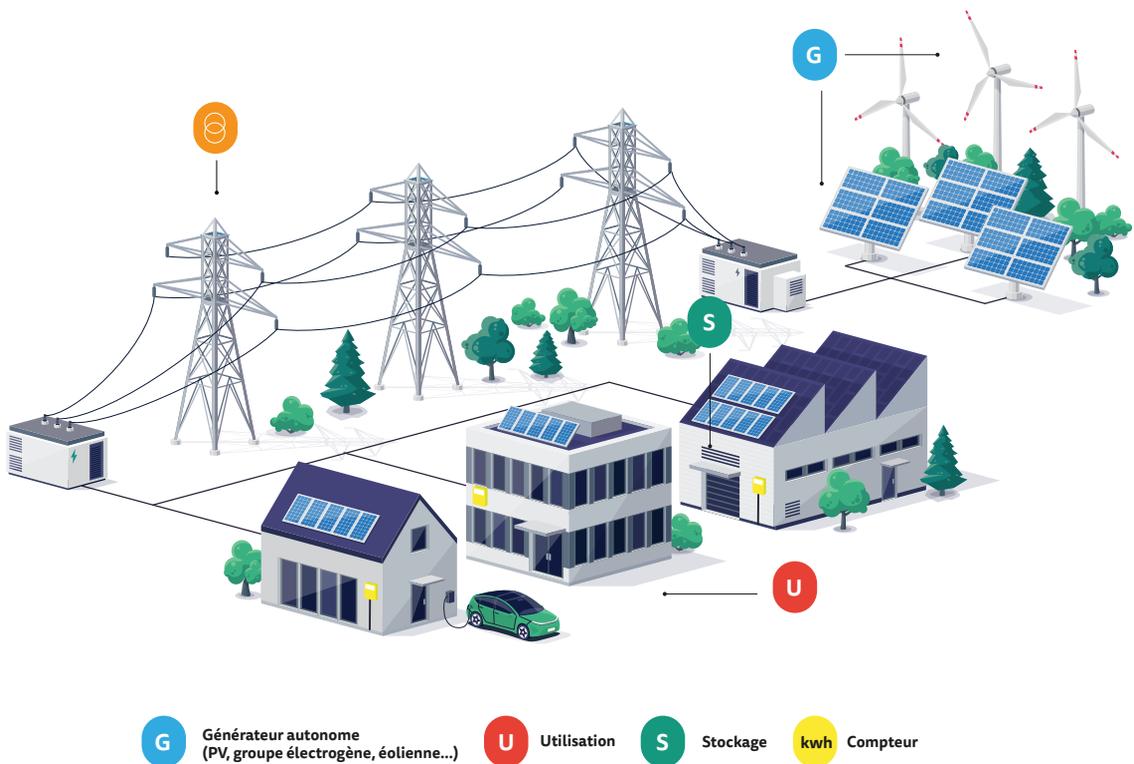
Dans cette installation, raccordée au réseau de distribution, au point de raccordement, l'énergie peut être comptabilisée autant quand elle est issue du réseau de distribution que lorsqu'elle est injectée au réseau en cas de production supérieure à la consommation locale.

Schéma d'une installation d'autoconsommation individuelle (avec stockage)



Dans cette installation, raccordée au réseau de distribution, comme ci-dessus, une unité de stockage permet de compléter l'autonomie de l'installation de l'abonné. Cette autonomie permet de répondre plus largement au besoin d'énergie soit lors des pointes de consommation lorsque la source autonome, souvent intermittente, n'est pas suffisante, soit en cas de défaillance du réseau de distribution.

Schéma d'une installation d'autoconsommation collective avec production partagée et des productions individuelles



Dans les schémas d'autoconsommation (soit de production décentralisée), les éléments de stockage sont représentés en aval des comptages respectifs de chaque « acteur ».

Ces éléments de stockage peuvent donc se trouver soit dans les parties communes ou dans chaque appartement ou lot de chaque copropriétaire.

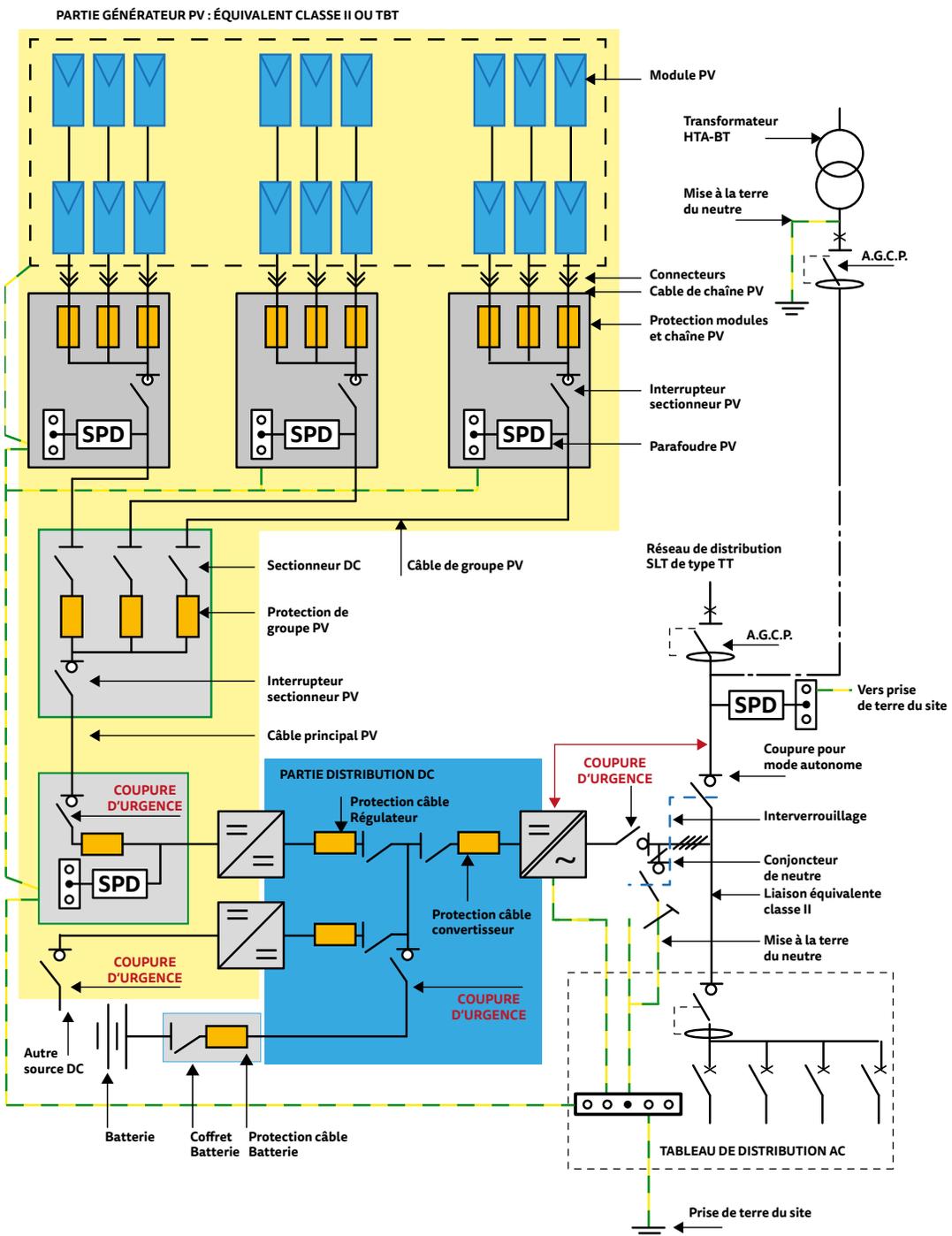
Chaque acteur/utilisateur (U) peut être alimenté aussi par :

- Soit l'installation de production/stockage collective
- Soit l'installation de production/stockage collective et sa propre installation de production/stockage
- Soit uniquement sa propre installation de production/stockage

Installation PV avec stockage

Outre les normes internationales de la série IEC 60 364, les normes d'installation en France (NF C 15 100 et UTE C 15 712), déclinent plus précisément des principes de distribution électrique où les éléments de stockage sont pris en compte. Cet exemple de schéma ci-dessous, issu de la norme XP C 15 712-3, précise les éléments de coupure obligatoires pour isoler la batterie du

reste de l'installation. Il est à noter que ceci ne représente qu'un cas d'application indicatif parmi les solutions PV + stockage en cours de déploiement. Certaines solutions vont se caractériser par des équipements intégrés où le stockage sera incorporé aux convertisseurs dans une enveloppe unique.

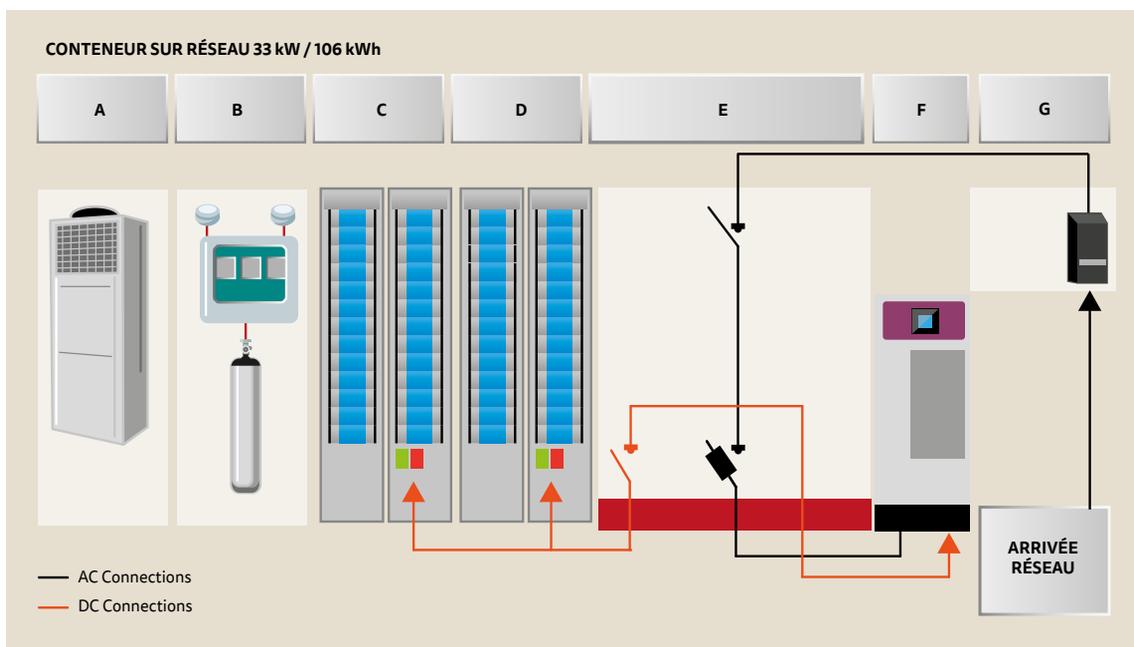


Installation de stockage industrialisée autonome

Certaines autres installations seront réduites à une batterie alimentant directement le réseau en courant alternatif au travers d'un convertisseur DC/AC sans intégrer la partie PV. Ce genre d'installation a pour finalité d'apporter des « services systèmes » au gestionnaire de réseau (ENEDIS) c'est-à-dire à aider la gestion du réseau, les maintiens de fréquences, tensions de par l'équilibre production et consommation. Dans l'exemple ci-dessous d'un module de

stockage industrialisé autonome de 33 kWh, les batteries constituent une grande partie de l'ensemble et sont accolées aux systèmes de conversion et contrôle commande générale du module.

Outre l'en-cloisonnement dans une cellule de « type container métallique », la sécurisation de l'ensemble est souvent complétée par un système de sécurité incendie automatique par gaz inerte.



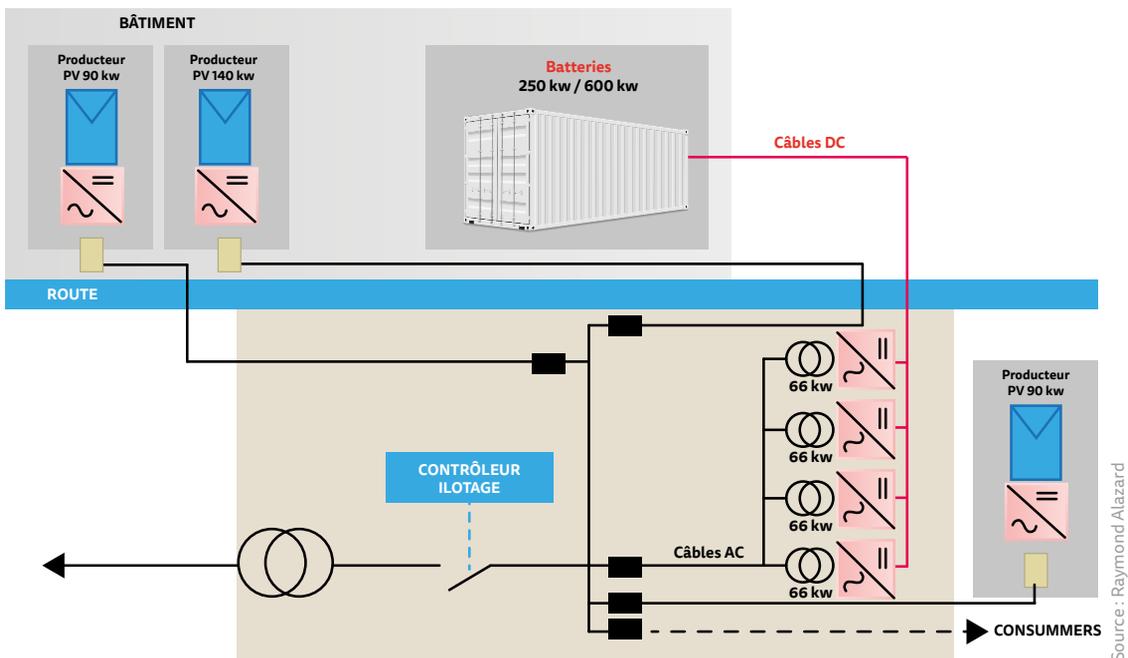
A - Système de climatisation **B** - Protection incendie **C/D** - Modules de stockage **E** - Armoire électrique de commande et de protection **F** - Onduleur Sunsys PCS² **G** - Disjoncteur de branchement



Installation de stockage intégrée au réseau de distribution

Dans l'exemple ci-dessous, le stockage va être connecté via les onduleurs directement au niveau du tableau du poste Basse Tension du réseau de distribution. Dans ce cas, le volume des éléments de la batterie a nécessité une mise en œuvre délocalisée et le container des batteries est implanté de l'autre côté de la voie publique.

Dans cette installation, l'énergie provient également de producteurs présents en aval du poste de transformation ; il est à noter également qu'en cas de défaillance du réseau, un îlotage peut être télécommandé et l'installation du réseau local peut être secourue.



CONCLUSION

En conclusion, les équipements de stockage peuvent se trouver localisés à tous les lieux d'une installation domestique (garage, dépendance, placard, cave, ...), ou industrielle (locaux batteries, locaux techniques, armoires électriques décentralisées et implantées dans le site, ...), ou d'infrastructure (bâtiments dédiés, Shelter extérieurs, postes de transformation/distribution, ...). Une coupure assurant la séparation électrique entre l'unité de stockage et l'installation électrique est normalement prévue et accessible à proximité. Il est à noter que cette coupure n'exclut pas le fait que la batterie et les canalisations

électriques entre la batterie et cette coupure vont rester sous une tension pouvant être dangereuse tant que les éléments de la batterie ne seront pas inopérants (par action volontaire ou destruction).

En cas d'intervention sur un sinistre où des éléments de stockages sont mis en œuvre, les risques électriques pour les intervenants sont de deux types : le risque de choc électrique et les risques de brûlures qui peuvent être engendrés lors d'un défaut électrique de type « arc » avec des projections de matières incandescentes voire des explosions.

LA NORMALISATION

FINALITÉS DU CHAPITRE

Une des finalités de ce chapitre est de répondre à la question suivante : les normes actuelles et leur respect apportent-ils ou pas une sécurité dans l'intervention des sapeurs-pompiers et si oui, quels en sont les natures et les niveaux.

La normalisation du monde électrique

Il est possible de segmenter les normes suivant :

La portée géographique d'une norme :

- Niveau Monde par zone d'influence : CEI, UL (USA, ...), JIS (Japon), ISO etc. (Ex.: Norme installation IEC 60 364)
- Niveau Europe EN mais en lien avec la CEI et géré par le CENELEC
- Niveau National (*Exemple : France, géré par l'AFNOR ayant intégré les liens avec les commissions Cenelec et les CEI c'est-à-dire que si ces normes peuvent être plus complètes que les normes EN ou CEI elles ne peuvent pas être en contradiction par rapport à la CEI 60364. Exemple NFC C15100*)

Le niveau d'intégration qu'elles représentent :

On peut par exemple regrouper du plus haut niveau d'intégration vers le plus bas :

- Normes installation (exemple : NF C 15100 ou IEC 60 364)
- Norme équipement (exemple : CEI 61439)
- Norme produit (exemple : CEI 60947)

Les normes transverses permettant aux précédentes de traiter les points plus généraux comme :

- L'environnement (type Température, Humidité, Brouillard salin, choc, vibration, ...)
- Feux - Explosion (Atex)
- Coordination d'isolement, effets physiologiques du courant...
- Etc.

Les applications qu'elles couvrent comme par exemple

- Les bâtiments et infrastructure.
- Le Transport (ferroviaire - automobile - naval- ...)
- Autres (PC, cigarette électronique)
- Etc.

Il est donc possible de positionner une norme au carrefour de toutes ces segmentations :

- Le chantier sera en France (NFC cohérent avec EN et CEI)
- Il sera en Installation Equipement et produit
- Il sera en Bâtiment

Les normes électriques à prendre en considération sont donc **NF C 15100 et UTE C15712-2 et -3** et accessoirement la CEI 61 439 pour les ensembles et CEI 60947 pour les produits.

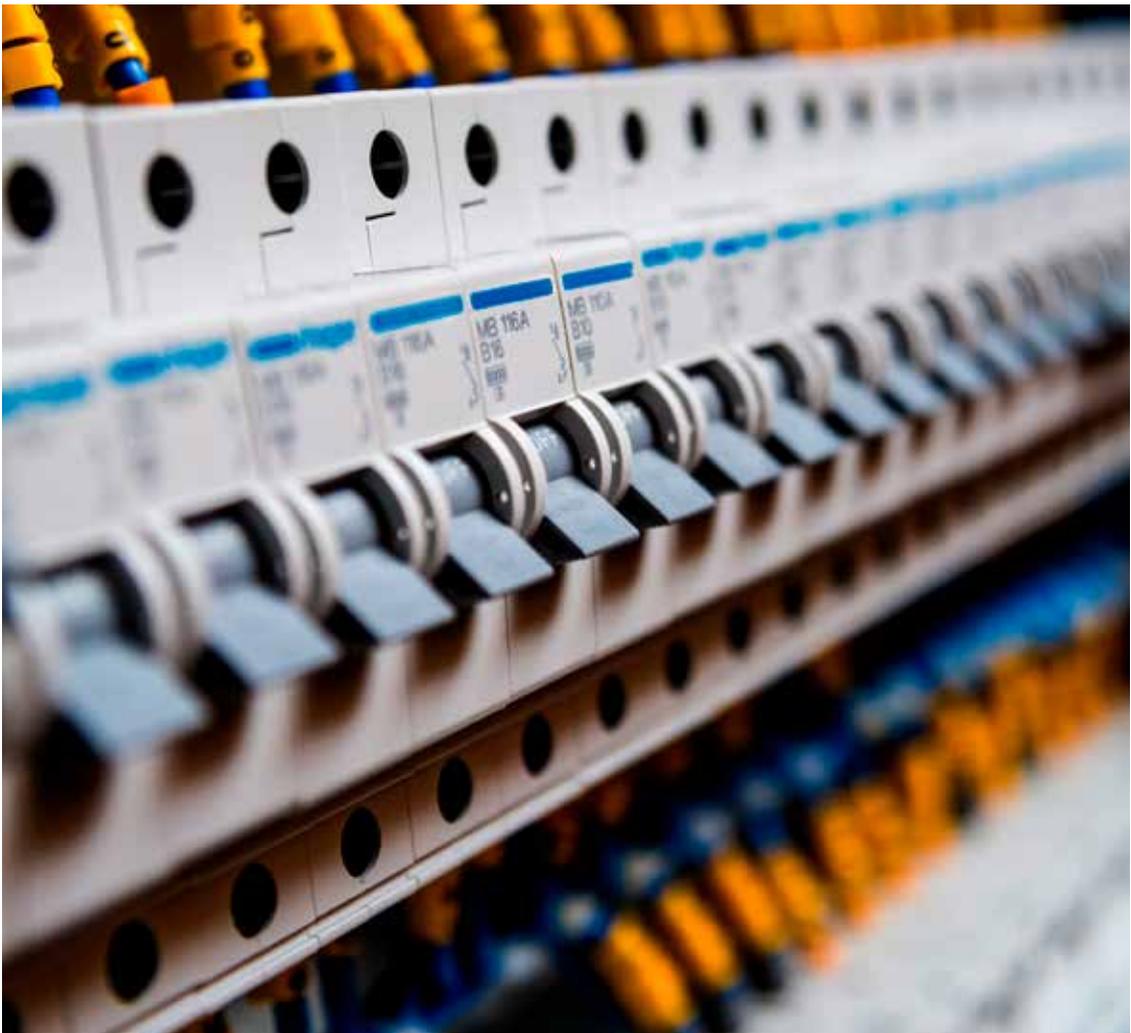
Un point important à retenir et issu de la normalisation électrique standard est celui des conditions normales d'emploi et des conditions spéciales d'emploi. Comme nous le verrons plus loin, l'emballage thermique d'une technologie Li-Ion est un des points critiques.

Dans la normalisation électrotechnique classique, installation, équipement et produit, les conditions dites normales d'emploi sont en température 35°C moyennée sur 24H et 40°C en pic pour l'ambiance par exemple du local technique. Les fournisseurs ne sont tenus de garantir par défaut que cette condition normale d'emploi. Pour des conditions supérieures nous sommes en conditions spéciales d'emploi et le client final ou son représentant (ingénierie, EPC, Maître d'œuvre) se doivent d'informer la chaîne des fournisseurs qui se doivent alors de réaliser éventuellement des essais complémentaires.

Nous avons là deux problèmes majeurs :

- ❶ Ces notions ne sont pas souvent connues des clients finaux et de leurs représentants qui de fait ne préviennent pas les fournisseurs.
- ❷ Le surdimensionnement des produits de marques leaders fournit un coefficient de sécurité variable et officieux qui permet de compenser l'erreur ce qui contribue de fait à laisser le marché dans l'ignorance du risque.

Hélas pour la technologie Li-Ion cette sécurité n'existe pas. Ce point est donc essentiel. L'installation des équipements de stockage en local climatisé ou du moins correctement ventilé est préférable en toute circonstance mais peut s'opposer à la mise en place de systèmes de protection incendie par inertage au gaz inerte.



La normalisation spécifique aux produits de stockages électrochimiques

Concernant la normalisation du stockage électrochimique, il y a une différence assez importante entre les produits embarqués et les produits « bâtiment » couvert par ce chantier. Dans le monde non embarqué (bâtiment, équipement nomade ou portable), on peut mettre en avant trois typologies de normes :

- ❶ Les normes permettant à tous les fabricants de caractériser leurs produits de la même manière afin que le client puisse comparer et utiliser les datasheets. Elles sont en général représentatives des technologies. **Dans ce chantier, la norme la plus importante au regard du focus technologique réalisé serait la IEC 61960 (*) mais elle n'apporte rien dans la problématique du risque pour les sapeurs-pompiers.**
- ❷ Les normes cadrant des essais abusifs pour une technologie donnée, **au regard du focus technologique, il s'agira par exemple de la CEI 62133 (*) ou la CEI 62619 (*) en face de la technologie cadrée par la CEI 61960.**

Ces normes traitant des essais abusifs, pourraient être attractives. Elles méritent une certaine attention. L'esprit de ces normes est de vérifier qu'un élément d'accumulation d'énergie électrochimique soumis à des stress considérés comme anormaux mais encore du domaine d'une exploitation normale de l'installation globale ne conduiront pas à des risques du style :

- explosion
- amorce d'une flamme
- perte de l'électrolyte

Sur le plan de la problématique de sinistre, une certification à une telle norme ne diminue au mieux que le risque que l'accumulateur soit la source du démarrage du sinistre. Les conditions en températures, en écrasements ou autres sont tellement modestes en valeurs qu'elle ne présente aucun intérêt pour une situation d'un stockeur mis dans un sinistre provoqué par une autre cause.

- ❸ Les normes orientées transports comme la UN38.3 et la UN38.3 rev5
Recommandations relatives au Transport de marchandises dangereuses - Section 38 (Piles au lithium métal et piles au lithium ionique). Bonne synthèse d'essais abusifs pertinents ; elle s'appuie sur les CEI61960, CEI62133 et CEI62660.

La philosophie normative de l'automobile est assez différente. Etant hors scope du chantier, cette approche ne sera pas développée en détail. Un accumulateur se doit de permettre les fonctions de propulsions et freinages des véhicules électriques ou des véhicules hybrides. Chaque cycle et essais proposés sont en lien direct avec les phases de fonctionnement de l'automobile ou mêmes des situations abusives voir accidentelles (ex. : immersion dans l'eau).

(*)

CEI61960 : Accumulateurs alcalins et autres accumulateurs à électrolyte non acide - « Éléments et batteries d'accumulateurs au lithium pour applications portables »

CEI62133 : Accumulateurs alcalins et autres accumulateurs à électrolyte non acide « Exigences de sécurité pour les accumulateurs portables étanches, et pour les batteries »

CEI62619 : Accumulateurs alcalins et autres accumulateurs à électrolyte non acide - « Exigences de sécurité pour les accumulateurs au lithium pour utilisation dans des applications industrielles »

Voici quelques normes importantes résumées dans les tableaux suivants :

VÉHICULE	12 405-1	12 405-1	6469-1
Électrique hybride HEV (VEB)	Oui	Non	Oui
À batterie (BEV)	Non	Oui	Oui
À pile à combustible (FCV)	Oui	Non	Oui

La norme 12405-1 et la norme 12405-2 ont une structure assez analogue. Pour les chapitres identiques, seules les valeurs changent. Elles ont été regroupées récemment dans la norme 12405 -4 qui pour autant rajoute des nouveautés non présentes dans les deux précédentes -1 et -2. Ces trois normes sont complétées aussi par les normes 19453-1 1, 3 et 4 2009.

TABLEAU 12 - ACCUMULATEURS

TYPE DE NORME CEI APPROPRIÉ	TYPE	ELECTROLYTE	TENSION MAXIMALE DE CHARGE (par élément) V	TENSION NOMINALE ¹ (pour l'évaluation de la température de surface) V	TENSION DE POINTE DE CIRCUIT OUVERT (pour l'évaluation du risque d'étincelle) V
IEC 60896-11 IEC 60254 IEC 60095-1 IEC 60896-21	Batteries stationnaires au plomb (immergées) Batteries d'accumulateur de traction au plomb Batteries d'accumulateur de démarrage au plomb Batteries stationnaires au plomb (types étanches à soupape)	Acide sulfurique (SG 1,25 à 1,32)	Jusqu'à 2,7	2,2	2,67 ^b
IEC 60952 IEC 61427 IEC 61056	Batteries d'aéronefs Accumulateurs pour les systèmes photovoltaïques Batteries d'accumulateurs au plomb acide pour usage général				2,35 ^c
Type K IEC 61951-1 IEC 60623 IEC 60622	Nickel-cadmium ²				1,55
^a	Nickel-fer	Hydroxide de potassium (SG 1,3)	1,6	1,3	1,6
IEC 61960	Lithium	Sel organique non aqueux	Jusqu'à 4,2	3,8	4,2
IEC 61951-2	Nickel - Hydrures métalliques ²	Hydroxide de potassium	1,5	1,2	1,6

^a Peut être utilisé seulement s'il existe une norme CEI relative aux éléments.
^b Élément humide - élément qui contient un électrolyte liquide que l'on peut réapprovisionner.
^c Élément sec - élément qui contient un électrolyte immobile.
¹ Le chiffre de la tension comprend un facteur approprié. Les essais de montée en température sont effectués pour cette tension.
² L'industrie chimique utilise une technique d'usage courant constante de charge.

Compléments

Afin de creuser le thème des essais abusifs il est possible de regarder les sources suivantes :
 Revue sur les standards Tests abusifs « Review international abuse testing... »
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.195>

Revue scientifique - présente des standards pour le test abusive de batterie :

A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles

Table 2
 Overview of tests in standards and regulations applicable to lithium ion batteries in automotive applications. Test level is indicated as C: Cell, M: Module, P: Pack and V: Vehicle.

Region of applicability		International					EU and further countries ^a	USA			Korea	India	China	
Test	Section	SAE J2464 [64] (2009)	SAE J2929 [66] (2013)	ISO 12405-1 (2) [67,68] ^b (2012)	ISO 12405-3 [69] ^c (2014)	IEC 62660-2 (3) [70,71] (2011) (2016)	UN/ECE-R100.02 [62] (2013)	UL 2580 [63] (2013)	USABC [72] (1999)	FreedomCAR [65] (2005)	KMVSS 18-3 [73] (2009)	AIS-048 [74] (2009)	QC/T 743 [75] ^d (2006)	
Mechanical	Mechanical shock	3.1.a	C M P	C M P V	P	P	C	C M P V	C M ^e P	M P	M P		M	
		3.1.b	P	P					C P	P	P		C	
	Drop Penetration	3.1.c	C M P							C M P	C M P		C M	C P
		3.1.d	M P	P		P			M P	M P	M P	P		
	Crush/crush	3.1.e	C M P	P V		P V	C	C M P V	C M P	C M P	C M P			C P
		3.1.f	M P	P					P	M P	M P		M	P
	Vibration	3.1.g	C M P	P	P	C	C M P	C M P	C M ^e P	C M P		M	P	
Electrical	External short circuit	3.2.a	C M P	P	P	P	C	C M P	C M P	C M P	C M P	P	C M P	C P
		3.2.b					C							
	Internal short circuit	3.2.c	C M P ^f	P	P	P	C	C M P V	C M P	C M P	M P	P	C M P ^g	C P
Environmental	Thermal stability	3.3.a	C				C		C	C M P	C M P	P		C P
		3.3.b	C M P	C M P	P	P	C	C M P	C M P	C M P	C M P			
	Thermal shock and cycling	3.3.c	M P	P						M P				
		3.3.d								C M P				
	Overheat	3.3.e	M P	P				C M P V						
Extreme cold temperature	3.3.e	M P	P		P V ^h		C M P V	C M P	C M P	C M P	P			
Chemical	Emissions	3.4.a	C M P	P						C M P	C M P	C M P		
		3.4.b	C M P	P						C M P	C M P	C M P		
	Flammability	3.4.b	C M P	P						C M P	C M P	C M P		

^a Norway, Russia, Ukraine, Croatia, Serbia, Belarus, Kazakhstan, Turkey, Azerbaijan, Tunisia, South Africa, Australia, New Zealand, Japan, South Korea, Thailand and Malaysia.
^b Vehicle body may be included.
^c Also possible at battery pack subsystem: representative portion of the battery pack (energy storage device that includes cells or cell assemblies normally connected with cell electronics, voltage class B circuit, and overcurrent shut-off device, including electrical interconnections and interfaces for external systems).
^d Applicable to the LIB cell and pack whose rated voltage is 9.6 V and up to 3.6 V (no quantity of batteries) respectively.
^e At the module level.
^f Overdischarge not.
^g Overdischarge not.
^h Overdischarge not.

→ Constat : beaucoup de références ne décrivent pas toutes les mêmes essais.

Un comparatif « clause à clause » réalisé sur les normes CEI62133 et CEI61960 UN38.3 révèle que ces normes n'ont que peu de cohérence dans leur structure.

CONCLUSION

Le volet normatif n'apporte guère d'informations utiles pour gérer une intervention de sapeur-pompier sur un sinistre sauf à mesurer l'écart qu'il y a entre les conditions normales d'emplois des stockeurs, voire même considérées comme abusives, et les conditions réelles d'un sinistre ou des heures et jours qui le suivent. Constats est fait que les normes batteries sont

moins matures que les normes électriques pour ce qui concerne les cohérences et structures. Nous sommes loin d'une harmonisation des sommaires.

Cela traduit le côté nouveau de ces technologies, bien moins matures que les normes produits électrotechniques habituelles.

LES DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES DE BATTERIES

FINALITÉS DU CHAPITRE

Ce chapitre a pour vocation de décrire les différentes technologies de stockage électrochimique susceptibles d'être rencontrées dans les bâtiments. Le terme de « **batterie** » englobe un très grand nombre de systèmes de stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (stockage électrochimique). Nous pouvons distinguer deux premières familles : les systèmes de stockage rechargeables et les non rechargeables. Les systèmes non rechargeables ne seront pas étudiés dans ce document du fait de leur volume faible et des faibles capacités installées par équipement.

Batteries à électrolyte aqueux

Les batteries qui utilisent des électrolytes aqueux présentent des avantages et des inconvénients. Parmi les avantages, nous pouvons citer la très bonne conductivité ionique des électrolytes (solutions concentrées d'acide sulfurique ou postasse : 5 – 6 mol/L), la disponibilité et le coût réduit, ainsi que la possibilité d'accepter facilement des surcharges. En effet, en cas de surcharge, le solvant de l'électrolyte (H_2O) est décomposé en hydrogène (H_2) aux électrodes négatives et en oxygène (O_2) aux électrodes positives. La présence d'un simple élément de recombinaison (mousse imprégnée de catalyseur de platine par exemple) permet de reformer H_2O à partir de ces deux gaz. Si les accumulateurs sont étanches, il n'y a donc théoriquement pas de perte d'électrolyte et le système n'est pas, ou peu affecté par les surcharges. C'est ainsi qu'une batterie de démarrage de véhicule peut être maintenue en charge en permanence, alimentée par l'alternateur du véhicule sans risque. En outre, plusieurs cellules peuvent aisément être placées en série sans précaution particulière liée à la surcharge des cellules.

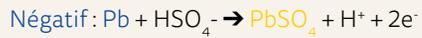
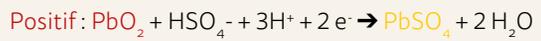
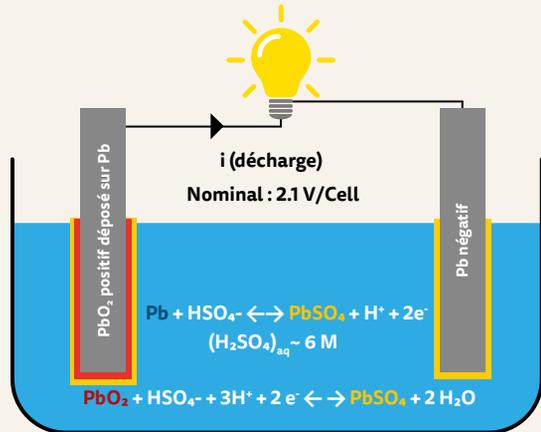
Les inconvénients sont essentiellement liés à la plage de stabilité électrochimique de l'eau. Au-delà d'une différence de potentiel de 1,23 V, l'eau H_2O n'est plus thermodynamiquement stable et peut être décomposée en hydrogène (H_2) aux électrodes négatives et en oxygène (O_2). Il n'est donc théoriquement pas possible de réaliser un accumulateur avec un électrolyte aqueux dont la tension dépasserait 1,23 V. Toutefois, la nature des matériaux d'électrode utilisés permet de dépasser légèrement ces limites. Ainsi, avec le plomb, qui est un très mauvais catalyseur pour la décomposition de l'eau, les réactions de décompositions sont extrêmement lentes et il est possible d'atteindre une différence de potentiel de 2,1 V entre les électrodes sans décomposer l'eau.

En pratique, cette limitation de la tension maximale des cellules limite la densité massique de stockage à quelques dizaines de Wh/kg.

SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE

Batteries Pb-acide

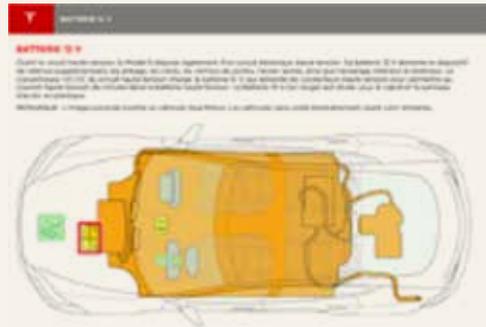
- Electrodes en plomb métallique
- Electrolyte acide sulfurique très concentré
- Tension : 12 V typiquement (6 cellules)
- Durée de vie : 5 à 7 ans
- Densité d'énergie 25 - 50 Wh/kg



Où les trouve-t-on ?



Systèmes d'alimentation de secours (industrie)



Autoconsommation / associé au PV

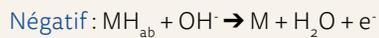
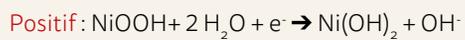
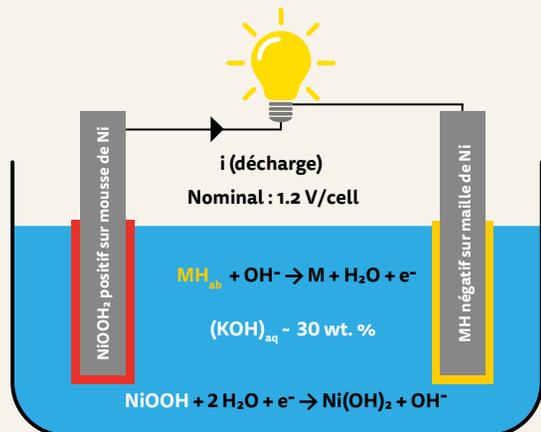


Toutes les automobiles (même électriques !)

Figure 1 : batteries plomb-acide. Schémas de principes et exemples d'utilisations (hors batteries de démarrages de véhicules).

Batteries nickel

- Electrodes positive en nickel / négative métallique
- Electrolyte basique très concentré (KOH)
- Tension : 1,2 V / cellule
- Durée de vie : 5 à 7 ans
- Densité d'énergie 50 - 80 Wh/kg



(M = AB5-type, LaNi₅ or AB2)

Où les trouve-t-on ?



Voitures hybrides (Prius, Yaris)



Aéronautique (réseau de bord)
Ferroviaire (tramway, train, alimentation 110 V)
Automobiles électriques (anciens modèles)

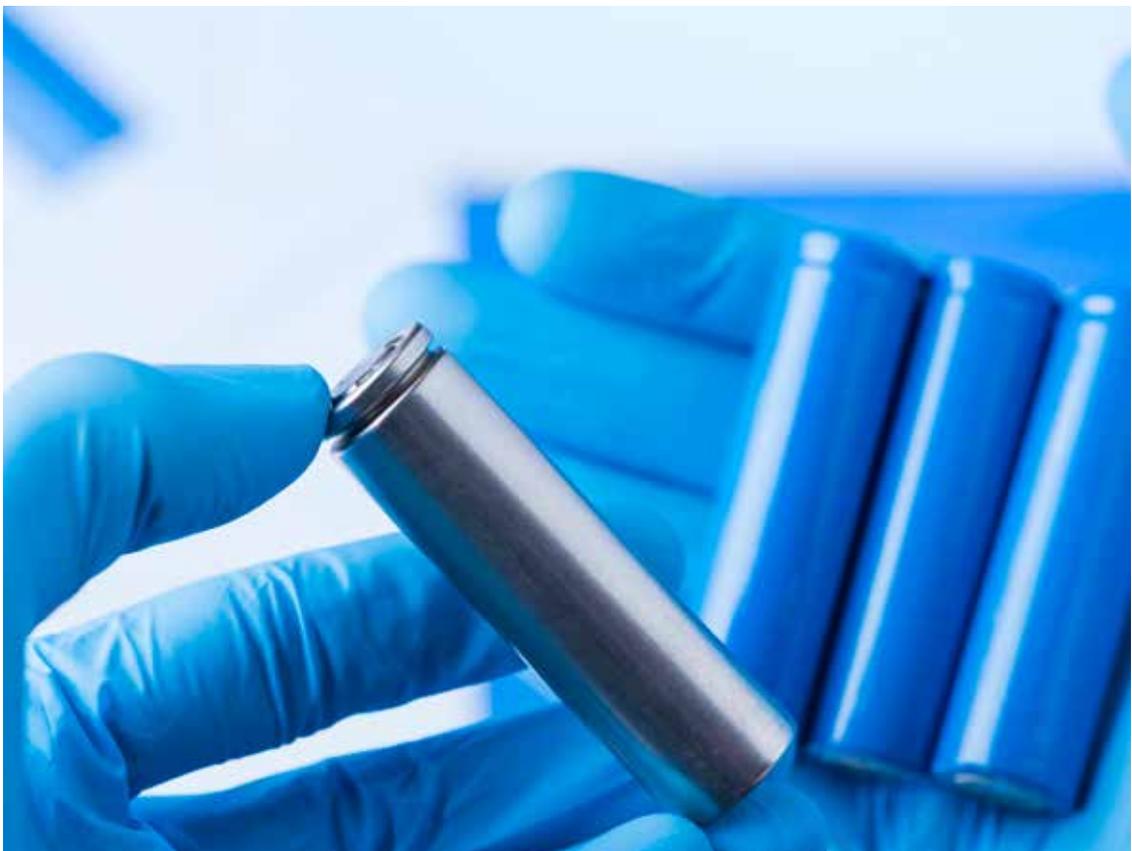
Figure 2 : batteries nickel. Schémas de principes et exemples d'utilisations.

Batteries à électrolyte organique

Pour augmenter la densité massique d'énergie stockée (Wh/kg), il faut utiliser des matériaux plus légers et/ou augmenter la tension de cellule maximale. La plage de stabilité de l'eau étant la principale limitation pour la tension maximale de cellule, il est possible de remplacer l'eau par un solvant organique qui présente une plage de stabilité électrochimique plus importante.

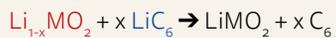
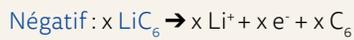
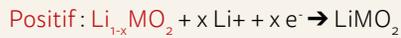
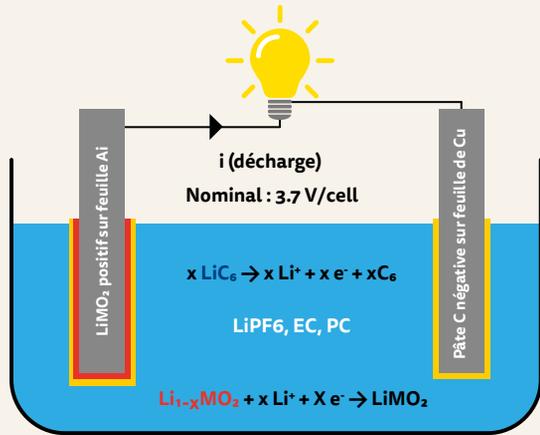
Ainsi, dans les batteries Li-ion et dans la technologie primaire au lithium, le solvant de l'électrolyte liquide n'est plus de l'eau mais un mélange de composés organiques. Dans le cas de la technologie Li-ion, ce sont principalement des carbonates (carbonate d'éthylène – EC, de propylène – PC, de diméthyle – DMC, etc.) qui présentent une plage de stabilité suffisante pour atteindre des tensions de cellules pouvant aller jusqu'à 4,2 V (plus de trois fois plus importante que pour les batteries Ni-MH). La densité d'énergie massique s'en trouve de ce fait largement augmentée (trois fois plus que pour les batteries Ni-MH).

L'inconvénient majeur est que les solvants des électrolytes organiques vont se décomposer si l'on sort de leur plage de stabilité. Les cellules de batteries Li-ion ne supportent pas la surcharge car, contrairement aux batteries aqueuses, les produits de décomposition des solvants ne pourront pas être aisément recombinaisonnés comme c'est possible pour l'eau. Les gaz produits vont donc s'accumuler dans la cellule, la cellule va gonfler et les performances vont se dégrader jusqu'à ouverture de l'événement de sécurité ou la destruction de la cellule.



Batteries Li-ion

- Electrode négative en carbone / positive en oxyde métallique
- Electrolyte organique (carbonates)
- Tension : 3,6 à 4,2 V par cellule
- Durée de vie : 2 à 10 ans
- Densité d'énergie 150 - 270 Wh/kg



Où les trouve-t-on ?



Téléphone (3,8 V, 10 Wh)



Vélo électrique (36 V, 250 Wh)



Véhicule électrique (400 V, 41 kWh)



Container de stockage (640-1100 V, 6 MWh dans container 40")

Figure 3 : batteries Li-ion. Schémas de principes et exemples d'utilisations.

Batteries à électrolyte solide

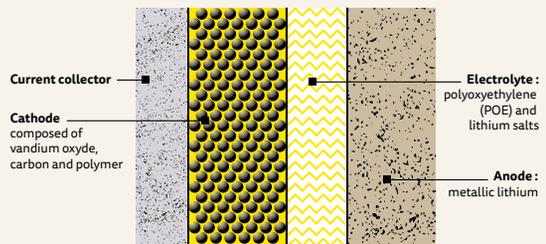
Outre les électrolytes liquides à base de solvant aqueux et organiques, nous pouvons également identifier des batteries dont l'électrolyte est solide.

Plusieurs technologies de batteries à électrolyte solide existent. L'inconvénient des électrolytes solides est leur faible conductivité ionique. Pour obtenir une conductivité ionique suffisante, il est nécessaire de fonctionner à température élevée (la conductivité ionique augmente avec la température) et de réduire l'épaisseur de

l'électrolyte solide qui sépare les deux électrodes. En pratique, les batteries de type Na-S¹ et Zebra (Na-NiCl₂)² qui possèdent des électrolytes solides à base de céramique conductrice des ions sodium fonctionnent entre 200 et 350 °C. Les batteries à électrolyte polymère conducteurs des ions lithium telles que celles développées par la société Blue Solutions³ (LMP Lithium Metal-Polymer) peuvent fonctionner correctement au-dessus de 70°C. Un descriptif technique de la batterie est présenté ci-dessous.

Qu'est-ce que c'est ?

- Electrode négative en lithium métal
- Electrolyte solide (polymère)
- Tension : 3,4 V typiquement
- Température de fonctionnement : 60-80°C
- Densité d'énergie 100 Wh/kg



Où les trouve-t-on ?



Voiture AutoLib' à Paris, BlueLy à Lyon, etc.



E-méhari de Citroën



Bluebus, Grenoble, Tours, etc.

Figure 4 : batteries LMP (Lithium Metal Polymer) avec électrolyte solide polymère développées par la société Blue Solutions.

1. www.ngk.co.jp/nas
 2. www.fzsonick.com
 3. www.blue-solutions.com/blue-solutions/technologies/batteries-lmp

FOCUS SUR LES BATTERIES LITHIUM-ION

FINALITÉS DU CHAPITRE

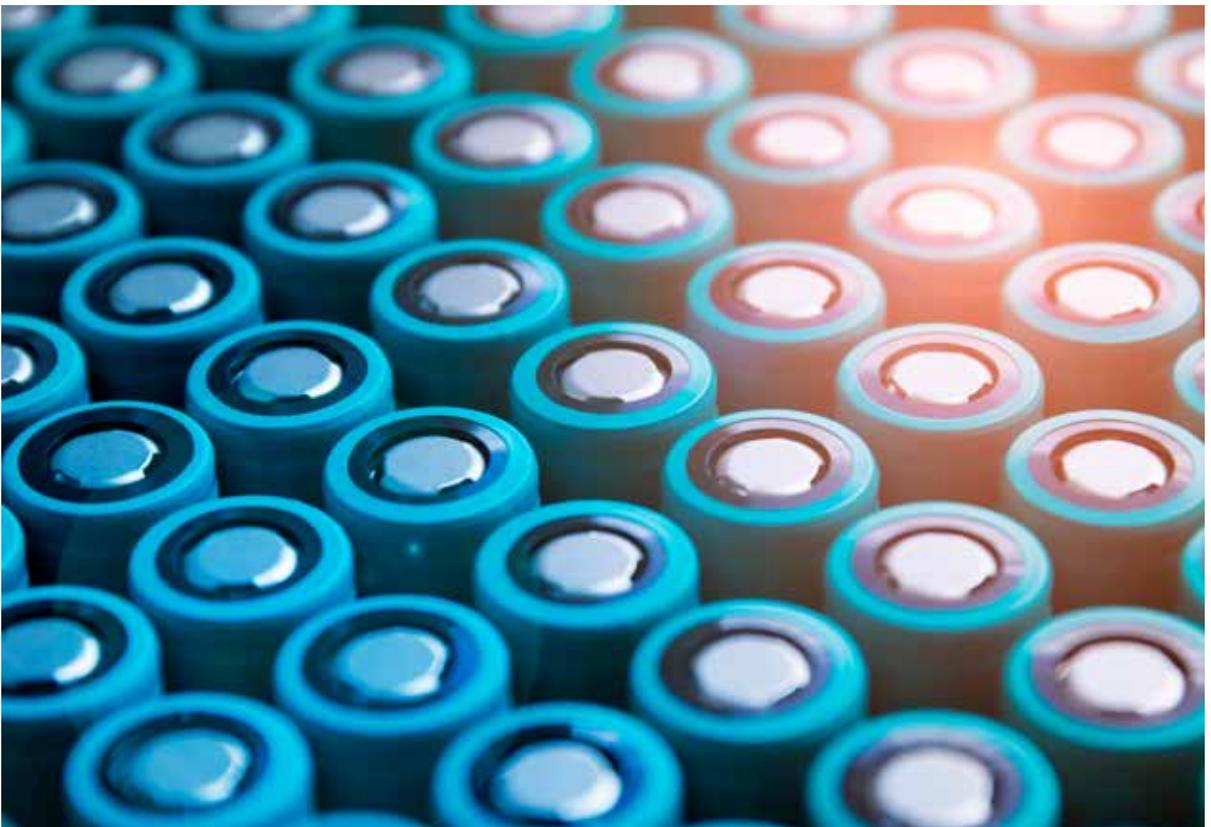
La technologie li-ion est aujourd'hui l'objet d'un fort essor industriel. Les performances de cette technologie lui permettent d'atteindre la densité d'énergie la plus élevée des accumulateurs rechargeables : environ 270Wh/kg (environ 700Wh/l) à l'échelle de la cellule.

Cependant, cette course à la « concentration de l'énergie », ainsi que l'utilisation de matériaux présentant des dégradations exothermiques, ne sont pas sans impact sur le comportement sécuritaire de cette technologie.

Dans cette seconde partie seront détaillés plus précisément les modes de conception et de fonctionnement de la technologie Li-ion.

Les sous parties suivantes détailleront précisément la technologie Li-ion, afin de présenter :

- Premièrement les matériaux et la composition interne dans le but de préciser les matières chimiques contenues
- Deuxièmement, les performances détaillées de cette technologie.
- Enfin, la dernière partie permettra de définir ses modes de défaillance ainsi que les événements associés et les stratégies de protections mises en œuvre à l'échelle des cellules.



Matériaux chimiques et composition internes de la technologie Li-ion

Matériaux actifs de la technologie Li-ion

Les accumulateurs contiennent deux électrodes, constituées de matériaux électrochimiquement actifs. Leur propriété de consommation ou de libération des électrons confère à ces matériaux, et donc à l'accumulateur, la fonction de conversion et de stockage de l'énergie.

La Figure 5 présente les potentiels d'utilisation en fonction des capacités massiques de différents matériaux actifs. Ceux qui sont encadrés font partie des plus commercialisés aujourd'hui. Pour obtenir des accumulateurs les plus performants possibles, l'utilisation de matériaux ayant une tension et une capacité élevées présente un plus fort intérêt.

Plus le matériau présente une capacité massique élevée, partie droite de la Figure 5, plus la capacité de l'accumulateur sera élevée.

En ce qui concerne la tension, sa valeur étant égale à la différence de potentiel entre les matériaux actifs des deux électrodes, il est donc nécessaire de sélectionner des matériaux actifs à haut potentiel et bas potentiel pour l'électrode positive et négative, respectivement. Les matériaux encadrés de rouge font partis des plus représentés commercialement pour l'utilisation à l'électrode positive. On retrouve la famille des oxydes de métaux de transition ($\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$) ainsi que le LFP (LiFePO_4). Pour les matériaux négatifs, encadrés de vert, on retrouve le graphite qui présente de très bonnes propriétés énergétiques (forte capacité et bas potentiel) ainsi que le LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), moins performant en terme de stockage, mais qui présente un intérêt notable pour les applications de puissance.

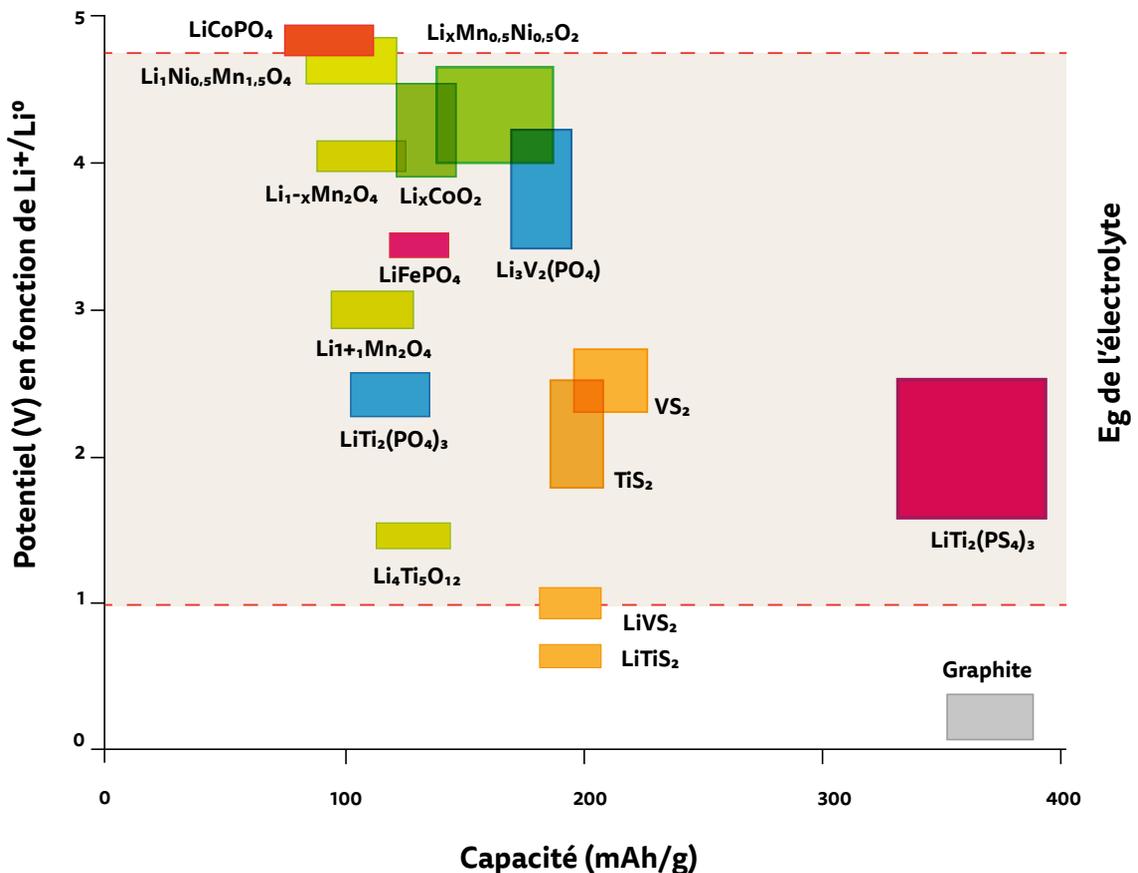


Figure 5 : Comparaison des potentiels d'utilisation des matériaux électrochimiquement actifs en fonction de leur capacité massique.

Electrolytes de la technologie Li-ion

Comme toute technologie d'accumulateur, afin de garantir une continuité ionique entre les électrodes, le Li-ion contient un électrolyte. Les technologies aujourd'hui commercialisées utilisent des substances liquides, constituées d'un mélange de composé organique et de sel. Ce dernier, présent pour assurer la fonction de

conduction ionique, est, dans la très grande majorité des accumulateurs commerciaux, du sel de LiPF_6 dissous à environ 1 mol/l.

La seconde phase est un mélange binaire ou ternaire de solvants organiques, généralement de la famille des carbonates. (voir les trois exemples présentés en Tableau 1)

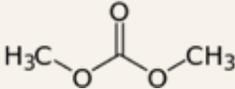
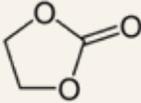
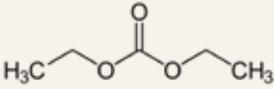
		
Carbonate de di-méthylène	Carbonate d'éthylène	Carbonate de di-éthylène

Tableau 1 : Exemple de solvants organiques d'électrolytes de Li-ion

Conception des cellules Li-ion

Au démarrage de la fabrication des accumulateurs li-ion, les matériaux actifs sont dispersés dans un solvant pour obtenir une encre ensuite déposée sur des feuilles métalliques : les collecteurs de courant. Après séchage de ce dépôt, les électrodes sont prêtes pour l'assemblage.

Le cœur électrochimique est obtenu par empilements successifs ou par bobinage des trois composants : électrode positive, séparateur et électrode négative. La photo en Figure 6 présente un exemple de cœurs électrochimiques obtenus par bobinage des trois composants.



Figure 6 : Exemple de cœurs électrochimiques d'accumulateur Li-ion obtenu par bobinage.

Le cœur électrochimique est ensuite inséré au sein de l'emballage de la cellule. L'électrolyte est ensuite ajouté, puis une opération de scellage de la cellule est effectuée afin d'éviter un assèchement de l'électrolyte par évaporation du solvant organique et ainsi garantir la protection du cœur des agents oxydants de l'air (humidité, dioxygène).

SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE

La Figure 7 présente en exemple une vue en coupe d'une cellule Li-ion de type cylindrique. Les cellules Li-ion commerciales peuvent être de formats divers tels que bouton, prismatique et cylindrique, dans des emballages de natures métalliques ou plastiques.

A noter que les fabricants peuvent parfois donner la dénomination de leur technologie par « Li-ion polymère » ce qui ne décrit aucunement les composants internes de l'accumulateur mais seulement la nature chimique de l'enveloppe ou, très rarement, de l'électrolyte. En aucun cas cette dénomination serait plus « sûre » que les autres.

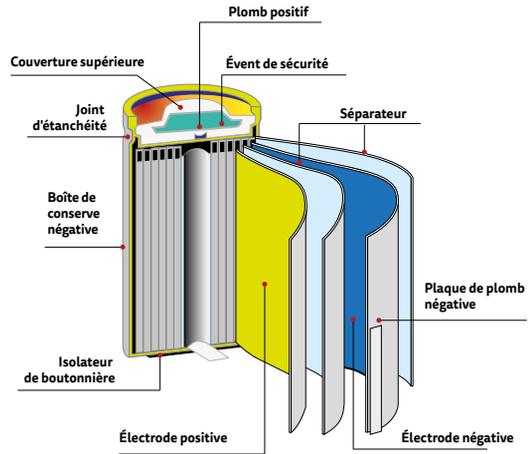


Figure 7: Exemple des composants interne d'une cellule Li-ion cylindrique

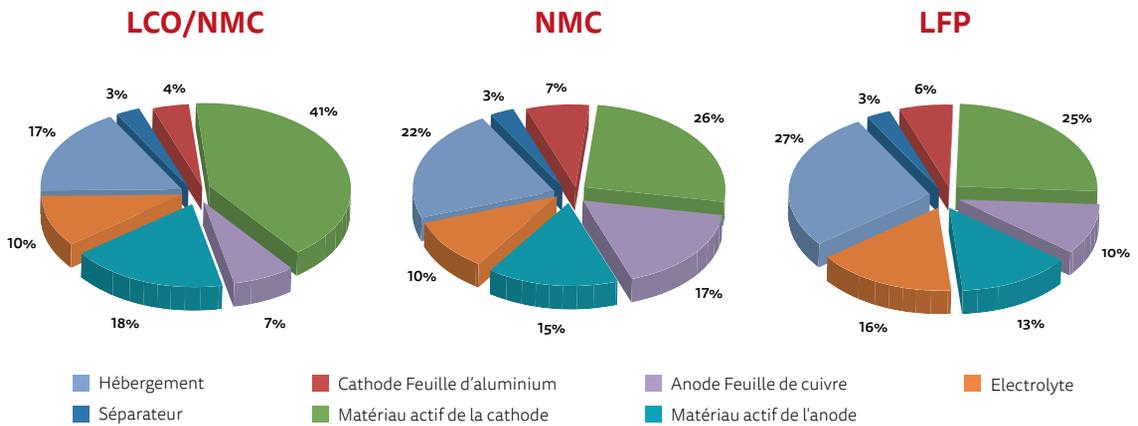


Figure 8: Rapport massique des composants internes de trois familles de cellules cylindriques (18650) Li-ion, LCO/NMC, LFP et NMC.

CONCLUSION

Pour conclure cette partie, dont l'objectif principal est de présenter les espèces chimiques contenues au sein des cellules Li-ion, il est intéressant de détailler la Figure 8. Les trois graphiques en secteur exposent les ratios massiques des composants internes de trois familles de cellules Li-ion : LCO/NMC, NMC et LFP. On notera que les ratios sont sensiblement identiques quel que soit les technologies.

Performances du Li-ion

Comme expliqué en introduction, les leviers déterminants pour augmenter la densité massique d'énergie stockée par un accumulateur (en Wh/kg) sont : le poids des matériaux utilisés ainsi que la tension de l'accumulateur. Le Lithium ayant un potentiel électrochimique le plus bas existant, ainsi qu'une masse atomique faible, l'intérêt porté sur ce métal pour la fabrication de batterie est grand. Depuis sa première commercialisation en 1991 (par Sony®), la technologie Li-ion fait l'objet de nombreux développements industriels.

L'avantage principal des batteries Li-ion est leur importante densité d'énergie massique, par rapport aux technologies précédentes : entre 5 et 10 fois plus d'énergie par unité de masse que les batteries plomb, entre 3 et 4 fois plus que dans les batteries Ni-MH.

Ces batteries sont donc beaucoup plus légères. Elles sont également plus petites et c'est un paramètre essentiel pour de nombreuses applications (depuis les appareils nomades jusqu'aux véhicules).

	LI-ION 	PB-ACIDE 	NI-MH 
Wh/kg	200 - 270	20 - 50	40 - 80
Wh/L	400 - 600	60 - 100	80 - 150

Tableau 2 : comparaison des ordres de grandeur de densité d'énergie massique (Wh/kg) et volumique (Wh/L) de batteries Li-ion, plomb et Ni-MH.

Les différentes chimies de la technologie Li-ion sont caractérisées par la nature chimique des matériaux actifs électro chimiquement présents aux électrodes (détaillés en Figure 5). L'assemblage des différents matériaux d'électrodes positifs et négatifs (communément appelés matériaux de cathode et d'anode) permettent d'obtenir des accumulateurs lithium-ion avec des tensions moyennes variables. Des exemples d'assemblages sont présentés dans le Tableau 3.

CATHODE		ANODE	TENSION MOYENNE
LiCoO ₂ (LCO)	Lamellaires	Graphite (C)	3,6V
LiMn ₂ O ₄ (LMO)		Graphite (C)	3,8V
LiNi _a Co _b Al _c O ₂ (NCA)		Graphite (C)	3,7V
LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (NMC)		Graphite (C)	3,7V
LiFePO ₄ (LFP)	Spinelle	Graphite (C)	3,2V
LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Lamellaires	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	2,3V

Tableau 3 : Tension moyenne des différents couples d'électrodes actuellement commercialisés

Les comportements sécuritaires du lithium Ion

Les accumulateurs Li-ion utilisés au-delà de leurs conditions normales d’opération, sont sujets au phénomène dit d’emballement thermique. Ce mécanisme est activé lorsque les composants chimiques internes (électro chimiquement actifs et l’électrolyte) sont soumis à des températures suffisantes pour activer des mécanismes de dégradations chimiques exothermiques. La Figure 9 schématise les différents modes d’agression qui aboutissent à un

emballement thermique : agressions mécaniques, électrique ou thermique. A noter qu’un effet cascade est observé. Par exemple un écrasement peut conduire à un dysfonctionnement électrique, qui peut lui-même entraîner la création de points chauds et au final, un emballement généralisé de l’accumulateur. Les événements redoutés du Li-ion en emballement thermique sont la fumée, le feu, voire une rupture violente de l’emballage extérieur.

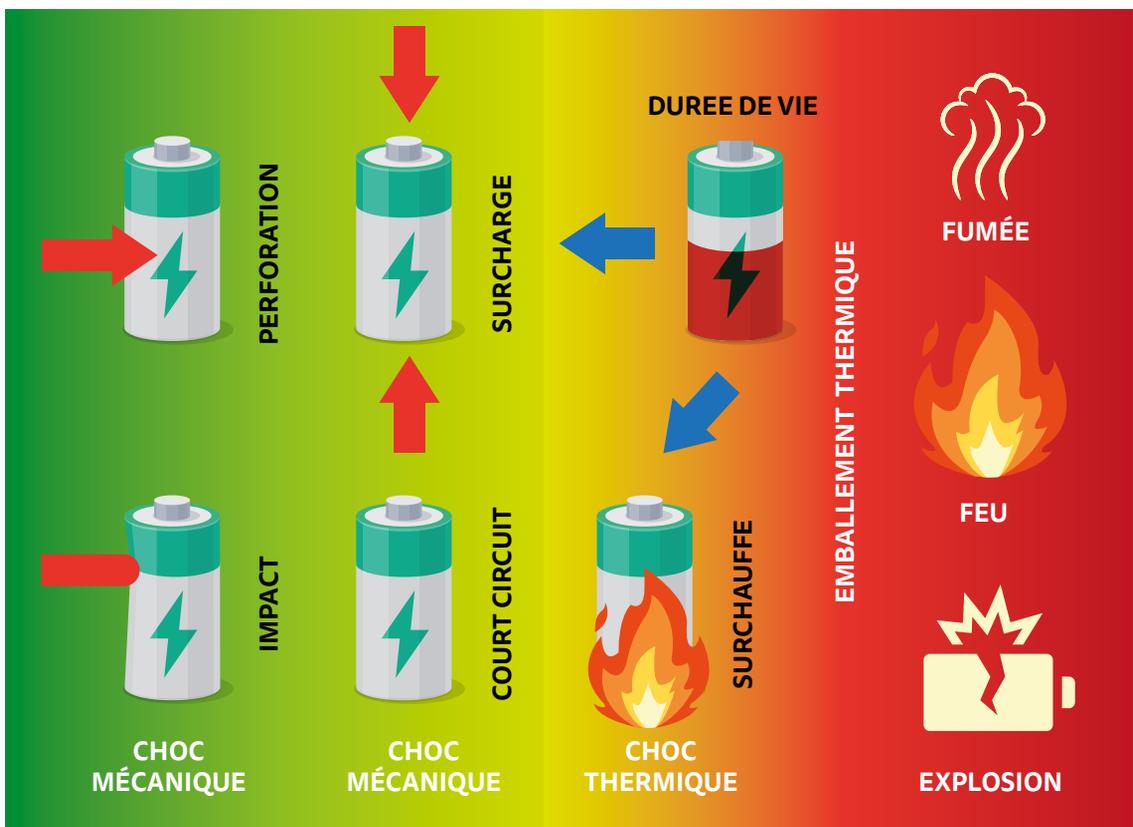


Figure 9 : Présentation des modes d’agression du Li-ion.

Les fabricants de batterie ont pour objectif d’augmenter constamment l’énergie de leurs produits. Ainsi ils utilisent des matériaux de plus en plus performants pour le stockage de l’énergie, mais également plus exothermiques en cas d’emballement. La Figure 10 présente des nuages de points correspondant aux températures d’initiation de l’emballement thermique en fonction de la densité d’énergie volumique de différents types d’accumulateurs Li-ion. Les

températures d’initiation de l’emballement sont comprises entre 60°C et 140°C environ selon le type de Li-ion. A noter que lorsqu’une cellule est soumise à sa température d’initiation de l’emballement thermique, les mécanismes de dégradation exothermique s’activent mais produisent très peu de chaleur. Les spécifications techniques de la cellule sont alors dégradées, mais un refroidissement efficace permet d’arrêter le phénomène tant que la cinétique des réactions

n'est pas trop importante. La première constatation concerne la taille des aires qui est parfois importante. Par exemple, la famille du G/NMC (Graphite vs oxyde mixte de Nickel, Cobalt et Manganèse) présente une grande variabilité en terme de densité d'énergie et également en température d'initiation de l'emballement thermique. Cette grande dispersion est due au fait que la famille chimique des NMC présente des variations de composition (ratio entre les trois métaux) qui entraînent des fluctuations en termes de performances et de comportements sécuritaires. Egalement, la résistance à l'emballement thermique est fortement impactée par d'autres paramètres tels que la présence d'additifs chimiques ou les dispositifs de sécurité déployés à l'échelle de la cellule.

Si l'on prend en compte simplement l'aspect thermique de l'emballement, comme c'est le cas de la Figure 10, il n'est pas possible de tirer des conclusions en termes de sécurité de

fonctionnement. En effet, ce graphique semble indiquer que la technologie C/LFP peut-être moins sûre que certaines cellules C/NMC du haut de la surface. Cela est bien le cas en prenant uniquement en compte l'aspect thermique. Mais cette conclusion est à pondérer par l'énergie libérée par l'emballement thermique qui est plus importante pour les technologies C/NMC. La Figure 11 présente les énergies libérées par les mécanismes d'emballement thermique de différents composants de cellules Li-ion en fonction de la température. L'aire des pics, qui correspond à la quantité d'énergie libérée, est environ deux fois supérieure pour le matériau NMC que celui du LFP.

Il apparait clairement que la nature chimique des matériaux contenus dans les cellules Li-ion, impacte le comportement abusif. Le type d'emballage ainsi que les protections à l'échelle des cellules sont également des paramètres importants.

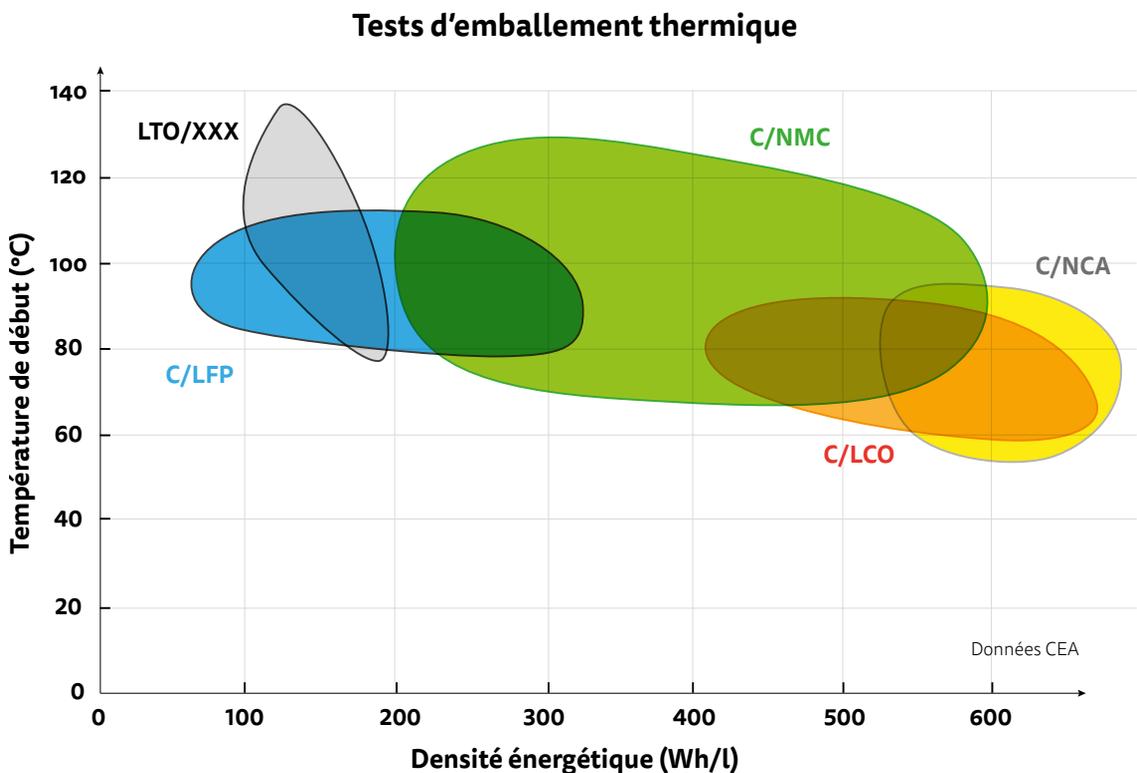


Figure 10 : Température d'emballement thermique en fonction de la densité d'énergie volumique de cellules Li-ion de différentes technologies

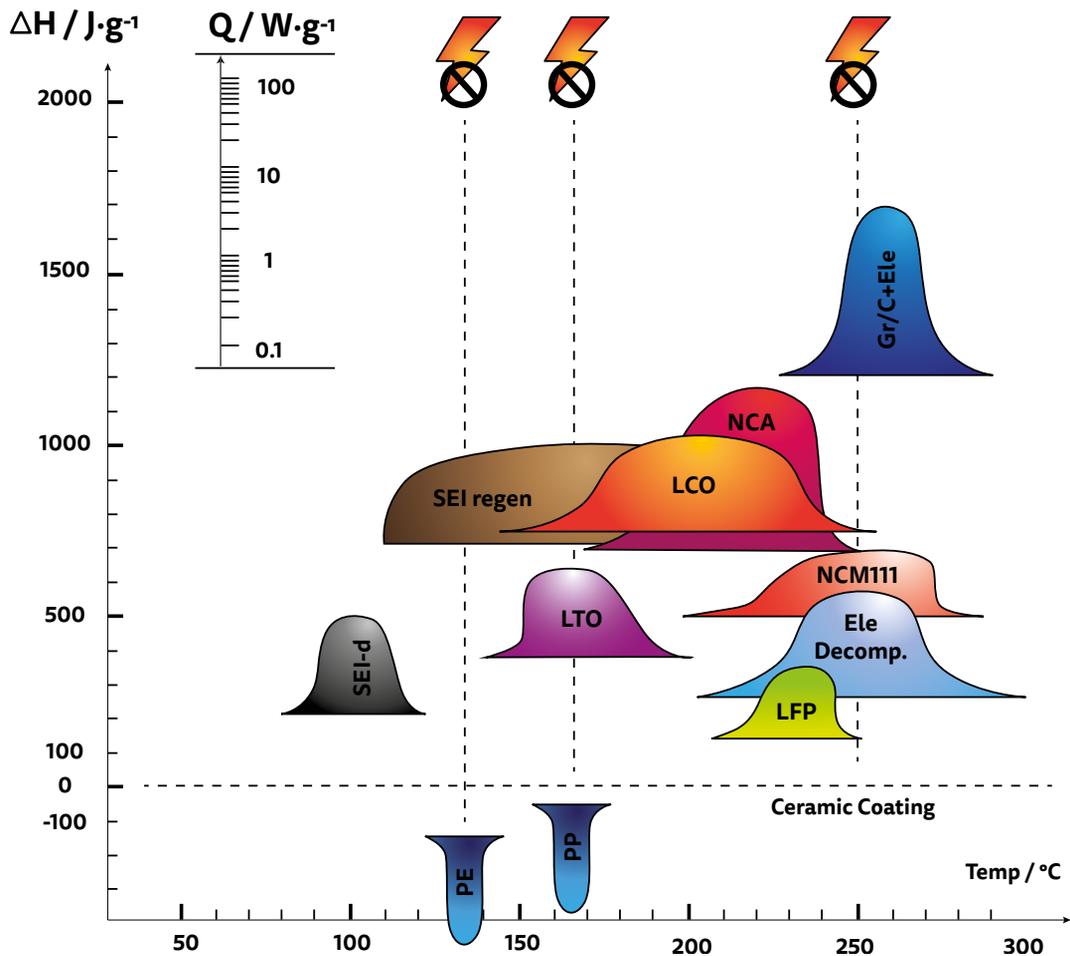


Figure 11 : Comparaison de la chaleur libérée par les mécanismes d'emballage thermique de différents composants de cellules Li-ion en fonction de la température.

Les facteurs de formes et organes de protection des cellules Li-ion

Les cellules Li-ion aujourd'hui commercialisées peuvent être contenues dans des emballages de différentes formes et natures. Trois grands types se distinguent : cellules cylindriques, prismatiques rigides et prismatiques souples :



Figure 12 : Exemple de photo des trois types d'emballages de cellules Li-ion

Les cellules cylindriques et leurs protections

Les cellules cylindriques sont dans un emballage rigide métallique, et généralement nommées en fonction de leurs dimensions, exemple : 18650 pour 18mm de diamètre et 65mm de hauteur. Ce format 18650 est actuellement le plus représenté, mais tend à être remplacé par le nouveau format 21700. Ce format présente l'intérêt d'offrir une bonne résistance en durée de vie (cyclabilité) mais une perte de densité d'énergie lors de l'assemblage.

Les organes de sécurité sont intégrés à l'intérieur de la borne positive. La photographie en Figure 13 présente une vue en coupe d'une cellule Li-ion centrée sur la borne positive. L'ensemble des organes de protections sont alors intégrés entre le terminal positif et la remontée de courant (voir flèches rouges sur Figure 13).

Les protections déployées au cœur des cellules Li-ion de types cylindriques sont au nombre de trois, et permettent toutes de protéger la cellule de diverses agressions :

- L'événement de surpression est un disque de rupture qui permet un échappement de gaz en cas de trop forte surpression interne,

voir Figure 14. Cet organe de protection est systématiquement déployé pour des emballages rigides. Sa rupture entraîne l'évaporation du solvant d'électrolyte et une entrée d'air, ce qui conduit à une dégradation irréversible de la cellule.

- Le CID (pour Current Interrupt Device) est un dispositif qui permet une déconnexion physique par arrachement du chemin de courant, voir Figure 14. Cette ouverture du circuit électrique en cas de surpression est une protection efficace contre la surcharge (agression génératrice de gaz). Cette protection, qui n'est pas systématiquement déployée, rend la cellule inutilisable de manière irréversible.
- Le PTC (pour Positive Temperature Coefficient) permet de bloquer le passage du courant en cas de surintensité. Cette protection est cependant réversible car la cellule est de nouveau utilisable après un temps de relaxation. Cependant, cette protection n'est pas systématiquement présente au sein des cellules Li-ion.



Figure 13 : Vue en coupe d'une cellule Li-ion cylindrique centrée sur la borne positive.

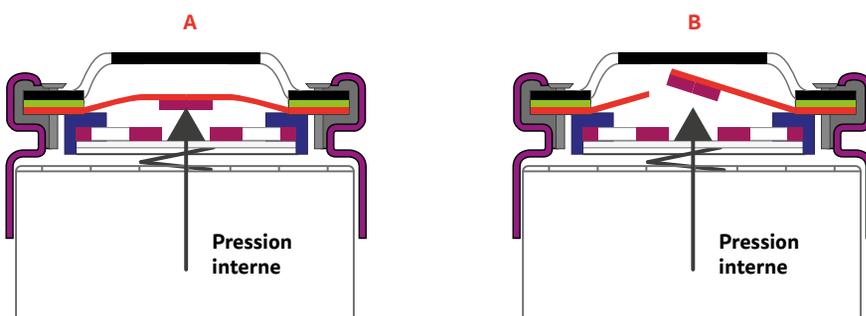


Figure 14 : Schéma de fonctionnement de l'événement de surpression (A) et du CID (B)

Les cellules prismatiques et leurs protections

Les cellules prismatiques peuvent disposer d'un emballage soit rigide, généralement de type métallique, soit souple. Les dimensions des cellules prismatiques sont très variables, aucune ne se distingue commercialement. Comparativement aux cellules cylindriques, ce format présente une moins bonne durée de vie en utilisation, mais sera préféré dans des applications d'énergie, car sa plus grande compacité permet d'atteindre de plus hautes densités d'énergie. A titre d'exemple, les informations commerciales de la cellule Samsung 60Ah sont détaillées dans la Figure 15.

Cette cellule semble disposer de nombreux organes de protection :

- **OSD** : Protection contre la surcharge, proche du fonctionnement des CID des cellules cylindriques. La déformation d'une membrane sous l'effet de surpression interne permet d'isoler irrévocablement le cœur de la cellule des terminaux électriques.
- **Safety vent** : Permet l'évacuation de trop fortes surpressions internes. Dispositif systématiquement déployé dans les emballages de type rigide. L'ouverture de cet événement est irréversible.
- **Fuse** : Fusible permettant l'ouverture irréversible du circuit électrique en cas de trop forte intensité traversant la batterie.
- **SFL** : Couche d'isolant électrique recouvrant l'extérieur de la cellule. Cette protection est systématiquement intégrée aux cellules métalliques afin de limiter la présence de grandes surfaces conductrices.
- **NSD** : Protection contre le « clou ». Ce dispositif est présenté comme permettant d'augmenter la résistance de la cellule à d'éventuelles perforations par des agents conducteurs. Le manque d'informations (probable secret industriel) laisse penser que ce dispositif peut être mis en œuvre soit par une forte résistance interne de l'emballage évitant les perforations, ou par un dispositif interne permettant de limiter les courants de court-circuit interne.

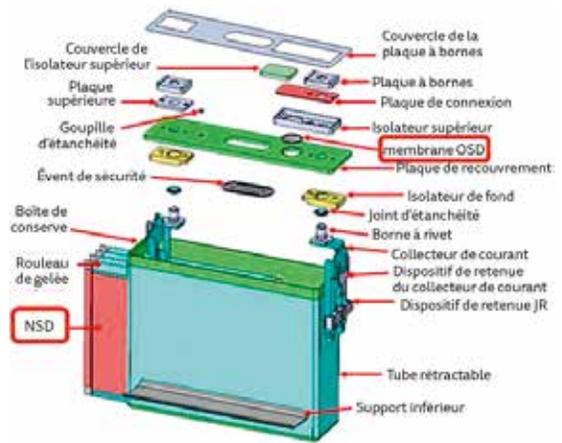


Figure 15 : Informations commerciales de la cellule prismatique rigide Samsung 60Ah

Les cellules prismatiques peuvent également être intégrées à des emballages souples. Un matériau de type tri couche nommé « pouch » ou « coffee bag » est alors employé. Cet emballage est constitué d'un feillard d'aluminium, sélectionné pour sa résistance mécanique, entouré de deux couches de plastique. Aucun organe de protection n'est utilisé pour ce type d'emballage. Comme celui-ci est souple, et qu'il peut se rompre facilement, il n'est pas nécessaire de lui intégrer un événement de surpression. A noter que certains constructeurs peuvent cependant fragiliser une zone de l'emballage afin de canaliser l'échappement de gaz en cas de surpression interne. De plus, il est souvent observé lors de l'application d'un court-circuit sur cellule, un comportement de fusible de la borne positive. Cet effet est obtenu grâce à la nature chimique de la borne positive (aluminium) et probablement avec un dimensionnement adéquat (section).

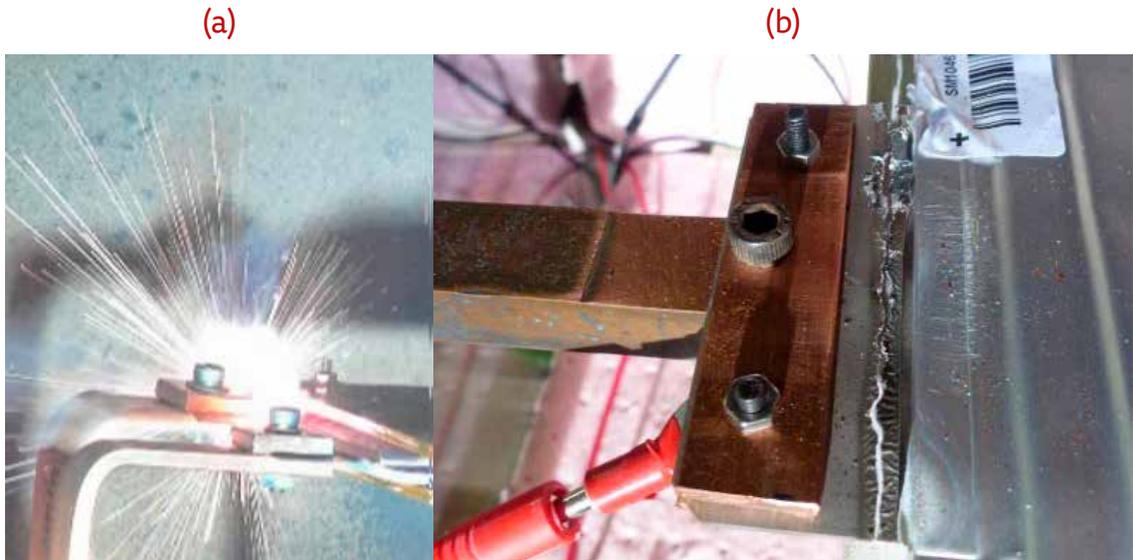


Figure 16 : Photo de l'effet fusible d'une cellule souple au cours d'un court-circuit (a) et visualisation de la borne découpée après l'essai (b)

Fonction de sécurité du séparateur

Le séparateur est un composant qui doit garantir une isolation électrique entre les deux électrodes. Il doit néanmoins permettre une bonne conduction ionique pour que les ions Lithium puissent être échangés par les matériaux actifs. En pratique, les propriétés d'isolant électrique et de conducteur ionique sont atteintes par l'utilisation d'un film poreux (50% environ) de polymère (classiquement polyéthylène : PE ou polypropylène : PP), voir Figure 17.

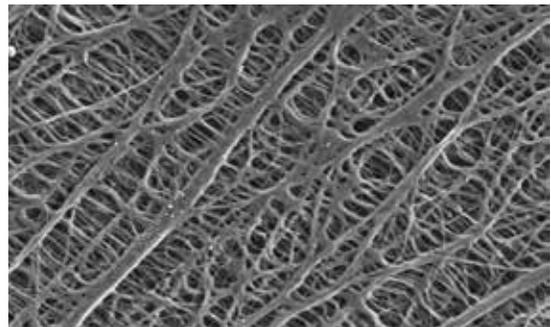


Figure 17 : Photographie de la surface d'un séparateur obtenue par microscopie électronique à balayage.

Bien que la fonction principale d'un séparateur ne soit pas sécuritaire, il est important de détailler ce composant car il a fait l'objet de développements qui ont permis de vrais gains sur le comportement abusif. La mise au point de séparateurs de type « sandwich » par un empilement de trois couches poreuses PP/PE/PP a permis d'obtenir un effet fusible, voir Figure 18. Lors d'une élévation de la température interne au cours d'un emballage thermique ou d'un court-circuit interne, le polyéthylène fond en premier et bouche la porosité du séparateur. La conduction ionique étant bloquée, la cellule n'est plus utilisable et mise en protection.

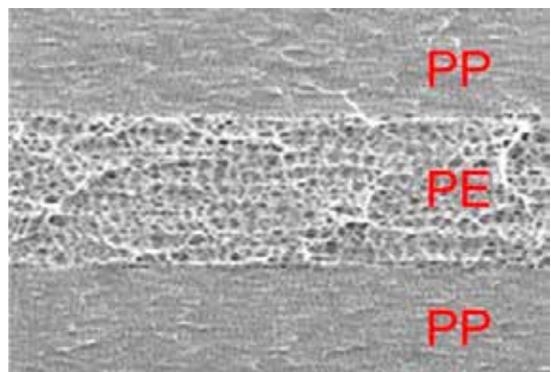


Figure 18 : Photographie d'une coupe transversale d'un séparateur « sandwich » PP/PE/PP obtenue par microscopie électronique à balayage.

SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE

Certains séparateurs sont également conçus avec une couche nommée « Heat Layer Resistance » (HLR), voir Figure 19. Ce dépôt de matériau inorganique, en surface du séparateur, permet de limiter les échanges de chaleur entre les électrodes et donc de ralentir l'emballement thermique.

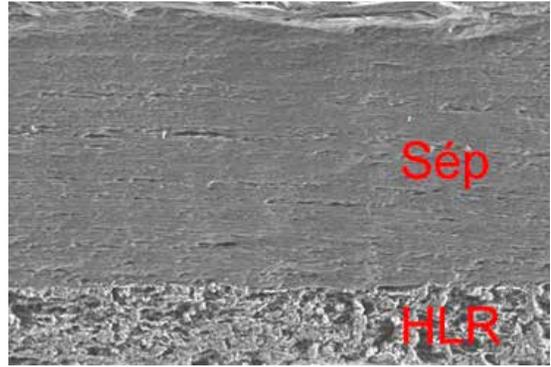


Figure 19 : Photographie d'une coupe transversale d'un séparateur avec dépôt de HLR obtenue par microscopie électronique à balayage.

Les assemblages

Les besoins applicatifs nécessitent généralement une énergie supérieure à celle d'une cellule unitaire. Un assemblage mécanique et électrique est donc mis en œuvre afin d'obtenir les bons niveaux de tension/puissance. D'une manière générale, les cellules sont assemblées en modules de quelques dizaines de cellules. Les modules sont eux même assemblés en packs de plusieurs modules, voir exemple en Figure 20. L'architecture électrique contient des protections supplémentaires telles que des mesures de tensions et des fusibles. Le boîtier externe est dimensionné afin d'atteindre la bonne robustesse mécanique pour l'application visée. Une gestion électronique, appelée BMS pour « Battery Management System » est mise en œuvre afin de gérer l'ensemble du système batterie en fonction des mesures du

système (température, tension, courant...) et sur la base d'un algorithme de gestion développé par le constructeur. Le BMS a pour fonctions de gérer :

- L'équilibrage des sous systèmes
- L'arrêt de charge/décharge dès l'atteinte des conditions limites
- La détermination des états de charge, santé et sécurité du système
- ...

La technologie Li-ion nécessite une gestion indépendante de chaque cellule unitaire. En pratique, une tension d'utilisation maximale de la cellule est définie par le fabricant. Elle ne doit en aucun cas être dépassée. Cela peut poser des problèmes lorsqu'un grand nombre de cellules sont assemblées en série.

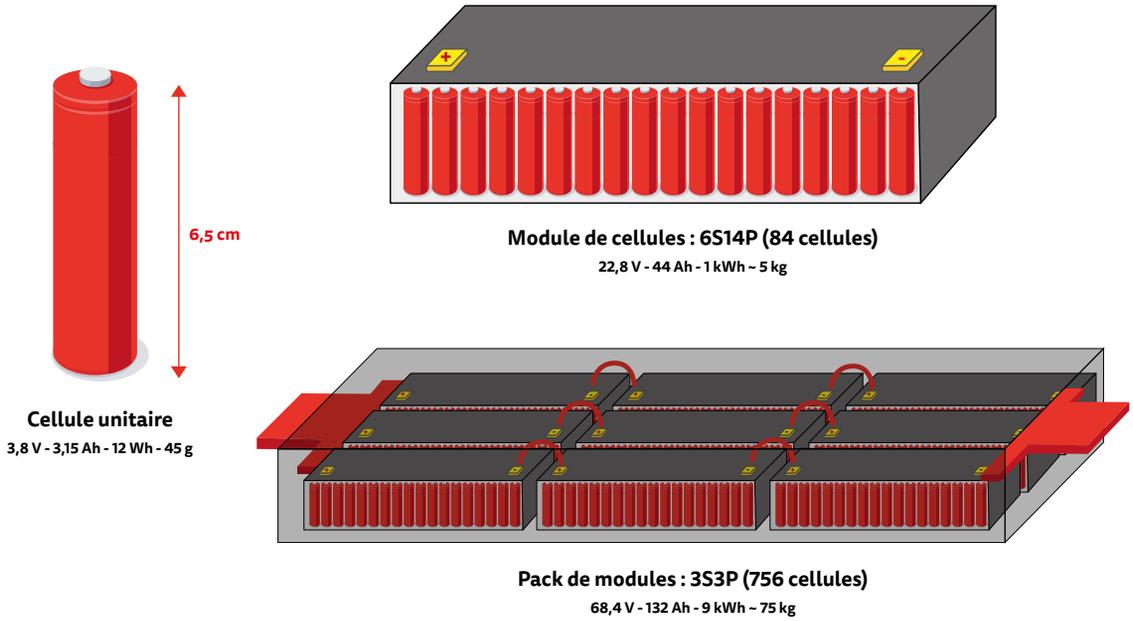


Figure 20 : Description des éléments unitaires généralement considérés (cellule, module de cellules, pack de module).



Téléphone
(3,8 V, 3 200 mAh, 54 g)



Vélo électrique
(36 V, 13,9 Ah, 2,7 kg)



Renault Zoé
(400 V, 41 kWh, 12 modules, 192 cellules, 290 kg)



Conteneur de stockage
(640-1100 V, 5,47 MWh dans container 40")

Exemples d'applications utilisant des batteries Li-ion et ordres de grandeurs des batteries.

BASE DE DONNÉES PHOTOS

Les systèmes de stockage électrochimiques à base de batteries lithium – ion sont utilisés pour diverses applications. Pour chaque type d'application, ils peuvent se décliner à différentes tailles de système. Quelques exemples de tailles variables de systèmes de stockage pour différentes applications sont présentées ci-dessous.

Tailles des stockages, applications UPS

10 kWh 50 L/100 kg	100 kWh 500 L/1000 kg	1 MWh 5000 L/10 t
Résidentiel	Tertiaire	
		
www.tesla.com/fr_FR/powerwall	www.apc.com/salestools/ACOS-AD4M5V/ACOS-AD4M5V_R2_EN.pdf	www.connaissancedesenergies.org/un-data-center-connecte-des-batteries-usagees-de-voitures-electriques-220218
13,5 kWh (1150 x 755 x 155 mm), 125 kg	25 - 35 kWh (2055 x 650 x 600mm), 480 kg	30 x 24 kWh

Figure 21 : exemples de systèmes de stockage pour de l'énergie pour des systèmes de secours et d'alimentation ininterrompue.

Tailles des stockages, applications stockage solaire

10 kWh 50 L/100 kg	100 kWh 500 L/1000 kg	1 MWh 5000 L/10 t
Résidentiel	Tertiaire	
		
www.ikea.com/gb/en/ikea/solar-panels	https://tribuca.net/entreprises_25326075-une-entreprise-azureenne-devient-partenaire-de-tesla	https://alfen.com/fr/Syst%C3%A8me-de-stockage-de-%C3%A9nergie
3,3 à 6,5 kWh (452 x 654 x 120 mm), 52 kg	210 kWh (1308 x 8220 x 2185 mm), 1622 kg	2 MWh (container 40'), 28,7 t

Figure 22 : exemples de systèmes pour le stockage des énergies renouvelables variables et intermittentes.

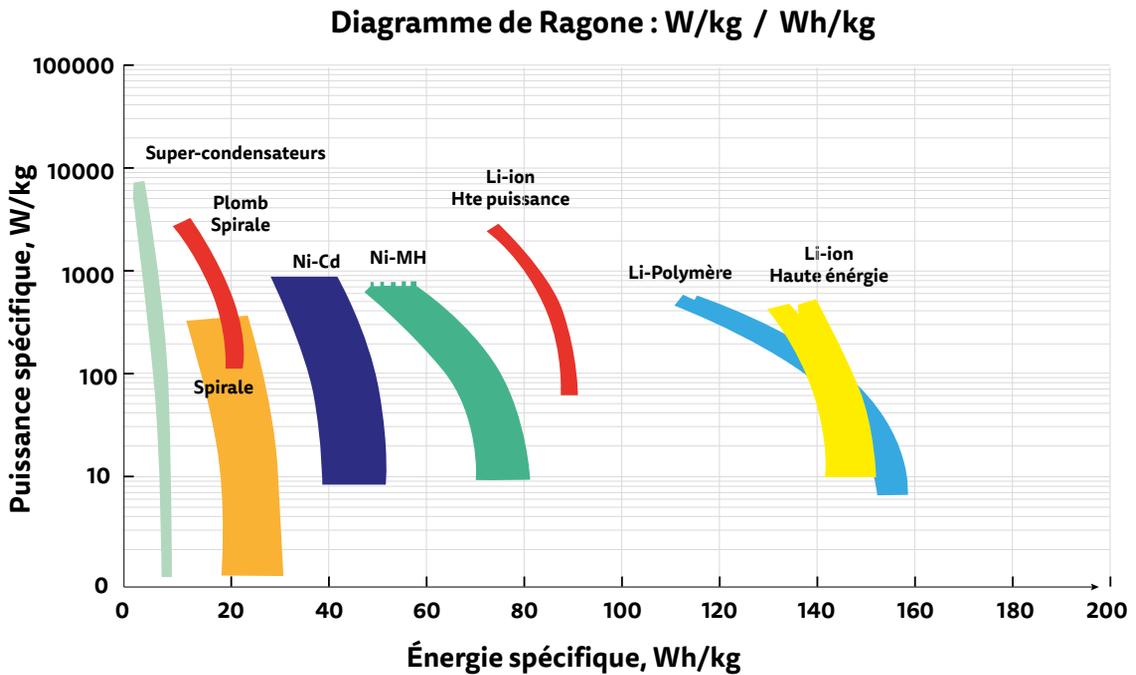
Tailles des stockages, applications SCPU (Stockage connecté réseau Power Utility) et SCRR (Stockage connecté réseaux résidentiel)

10 kWh 50 L/100 kg	100 kWh 500 L/1000 kg	1 MWh 5000 L/10 t
Résidentiel	Tertiaire	
 <p>www.avem.fr/actualite-xstorage-home-le-stockage-domestique-de-lenergie-propose-par-nissan-disponible-en-france-6317.html</p> <p>9,6 kWh 10 kg</p>	 <p>www.swarco.com/apt/Products-Services/Battery-Energy-Storage/E-STOR</p> <p>66 - 110 kWh (3,1 x 2,25 x 2,26 m), 100 kg</p>	 <p>www.eqmagpro.com/kokam-to-build-36-megawatt-energy-storage-system-ess-for-kepcos-increasing-its-total-worldwide-ess-project-portfolio-to-132-megawatts-2/</p> <p>... MWh (Multi containers)</p>

Figure 23 : exemples de systèmes de stockage d'énergie pour le soutien aux réseaux électriques (régulation de fréquence, de tension, effacement de pics de puissance, etc.).

PERFORMANCES ET GRANDEURS ÉLECTRIQUES CARACTÉRISTIQUES

Le diagramme de Ragone de la figure ci-dessous permet de situer les différentes technologies de batteries au regard de leurs capacités massiques et volumiques :



Les ordres de grandeurs électriques pour les différentes applications sont généralement comparables en termes de tension. Sur les applications les plus modestes (10kWh) la tension sera généralement de l'ordre de 400Vdc. Pour les plus grosses applications, cette tension peut monter jusqu'à la limite de la Basse Tension en courant continu à savoir 1500Vdc. Il est donc important de considérer que les niveaux de tension sont toujours au-delà des tensions basses de sécurité et que le risque électrique est donc à prendre en compte dans toutes les applications visées par ce document.

RÉFÉRENCES

- Doughty, D. H. (2017).** *Lithium-ion cell and battery safety*. Retrieved from: <https://totalbatteryconsulting.com/industry-reports/Battery-safety-report/Extract-from-the-Battery-Safety-Report.pdf>
- Edison, T. (1901).** *Patent No. US 684,204*. USA.
- Eshetu, G. G., Bertrand, J. P., Lecocq, A., Grugeon, S., Laruelle, S., Armand, M., & Marlair, G. (2014).** Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the LiPF₆ and LiFSI salts. *Journal of Power Sources*, 269, 804–811. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.065>
- Hasvold, Ø., Johannessen, T. C., Forseth, S., & Lian, T. (2006).** *Exposure of lithium batteries to external hydrostatic pressure*. (2027), 12–15. Retrieved from: [https://www.ffi.no/no/Publikasjoner/Documents/Exposure of lithium batteries to external hydrostatic pressure.pdf](https://www.ffi.no/no/Publikasjoner/Documents/Exposure%20of%20lithium%20batteries%20to%20external%20hydrostatic%20pressure.pdf)
- Hasvold, Ø., Sissel, F., Cato, J. T., & Ffi, L. T. (2007).** *Safety aspects of large lithium batteries*. Retrieved from: <https://www.ffi.no/no/Rapporter/07-01666.pdf>
- Jeevarajan, J. A., & Winchester, C. (2012).** Battery Safety Qualifications for Human Ratings. *Interface Magazine*, 21(2), 51–55. <https://doi.org/10.1149/2.f05122if>
- Jeevarajan, J., Duffield, B., Engg, J., Jung, K., & Park, J. (2013).** *Performance of Panasonic Cells Safety of Panasonic Cells Performance of Moli STOBA cells*.
- Jeevarajan, Judith. (2012).** Validation of Battery Safety For Space Missions. AABC 2012. Retrieved from: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20120002724.pdf>
- Jun-sung, L. (2019).** *World News VI DEO ABOUT US LG Chem stops ESS operation in the wake of a series of fires*. 1–2.
- Jungner - 1901.** *Sätt att pa electrolystik väg förstora ytan af sadana metaller, hvilkas syreföreningar äro kemist olösliga i alkaliska.pdf*. (n.d.).
- Lammer, M., & Alexander, K. (2017).** *RSC Advances Holistic methodology for characterisation of the 18650 lithium ion cells*. 24425–24429. <https://doi.org/10.1039/C7RA02635H>
- Larsson, F. (2018).** Thermal propagation in lithium-ion batteries. *JRC Exploratory Research Workshop*, (March). Retrieved from: <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/thermal-propagation-in-lithium-ion-batteries.pdf>
- Larsson, F., & Mellander, B. (2017).** *Lithium-ion Batteries used in Electrified Vehicles – General Risk Assessment and Construction Guidelines from a Fire and Gas Release Perspective*. Retrieved from: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/252355/252355.pdf>
- Planté, G. (1860).** Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances de l'Académie Des Sciences, Série B*, 50(janvie), 640–642. Retrieved from: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3007r/f652.item.zoom>
- SCHARNER, S. (2018).** QUANTITATIVE SAFETY CHARACTERIZATION OF LI-ION CELLS. *JRC Exploratory Research Workshop*. Retrieved from <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/quantitative-safety-characterization-of-li-ion-cells.pdf>
- Sun, J., Li, J., Zhou, T., Yang, K., Wei, S., Tang, N., ... Chen, L. (2016).** Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery. *Nano Energy*, 27, 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.031>
- Williams, F. W., & Back, G. G. (2014).** *Lithium Battery Fire Tests and Mitigation*. Retrieved from: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a609340.pdf>
- John B. Goodenough et al.,** *Chemistry of materials*, 22, 2010, 587
- Andrey W. Golubkov, David Fuchs, Julian Wagner, Helmar Wiltsche, Christoph Stangl, Gisela Fauler, Gernot Voitic, Alexander Thaler and Viktor Hacker ;** Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes, *RSC Adv.*, 2014, 4, 3633–3642 | 363

2

CARACTÉRISATION DES RISQUES ET DE L'ACCIDENTOLOGIE DES SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉNERGIE



Li-ion
Energy Storage

CAUTION
HOT SURFACE
ELECTRICITY



Li-ion
Energy Storage

CAUTION
HOT SURFACE
ELECTRICITY

GÉNÉRALITÉ

Quels que soient les constitutions, chimies et modes de fonctionnement des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, les risques intrinsèques potentiels pouvant être rencontrés par les sapeurs-pompiers sont de natures diverses. Ces risques diffèrent également en fonction de la situation accidentelle qui pourra être rencontrée (emballement, incendie, écrasement, choc, surcharge, etc.).



L'IDENTIFICATION DU SYSTÈME DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉNERGIE

FINALITÉS DU CHAPITRE

Le présent chapitre a vocation à caractériser l'ensemble des risques qui pourront se manifester et cherche à apporter au Commandant des Opérations de Secours des clés de lecture afin de lui permettre de les identifier et de les hiérarchiser. Il permet aussi de dresser un panorama de l'accidentologie recensée dans l'optique d'analyser les tendances d'évolution mais aussi de confirmer la pertinence ou non des risques identifiés.

La première difficulté que rencontrent les services de secours réside dans l'incapacité à identifier, en amont, la présence d'un système de stockage électrochimique de l'énergie. En effet, la présence d'un stockeur doit être recherchée le plus précocement possible et ce, dès l'alerte transmise par le requérant, si ce dernier en a connaissance. Cette habitude qui n'est pas encore prise au sein des Centres de Traitement de l'Alerte doit permettre d'identifier un risque pour les personnes et biens directement à proximité du local de stockage menacé et pour les premiers intervenants.

Une fois arrivés sur les lieux, l'enjeu pour les premiers intervenants réside dans la capacité à localiser le stockeur dans le bâtiment. Les normes en vigueur n'imposent pas de marquage spécifique sur les locaux à risques particuliers rendant ainsi impossible l'identification de la présence d'un stockeur à l'intérieur d'un local qu'il soit lui-même identifié à risques

particuliers ou non. Les plans d'intervention qui existent chez un industriel ou dans un Etablissement Recevant du Public ne font pas mention non plus de l'éventuelle présence de ces stockeurs et encore moins de leur capacité ou leur technologie.

Par la suite, si la présence d'un système de stockage électrochimique de l'énergie est confirmée, se pose la question de l'identification de sa chimie. Du type de chimie dont se compose le stockeur dépendent des risques qui peuvent différer. Dans le doute, les risques majorants doivent être pris en considération pour la définition des périmètres de sécurité (voir le chapitre « Hiérarchisation des risques »).

Enfin, la conception même de la plupart des stockeurs peut en compliquer l'accès pour les services de secours (ex. : armoire murale chez un particulier, caisson type conteneur maritime chez un industriel ou un ERP, locaux fermés à clé, etc.). Le refroidissement ou l'extinction s'en trouve plus difficile.



Figure 24 : Systèmes de stockage de l'énergie KEPCO (source : www.eqmagpro.com/kokam-to-build-36-megawatt-energy-storage-system-ess-for-kepcO-increasing-its-total-worldwide-ess-project-portfolio-to-132-megawatts-2/)

ÉNERGIE CONTENUE DANS UNE BATTERIE LI-ION

Au cours de l'augmentation de température, les différents matériaux qui constituent la batterie (solides et liquides) peuvent se décomposer sous forme de gaz en dégageant de l'énergie (réactions exothermiques).

Des exemples de quantité d'énergie nécessaire pour décomposer les composants principaux des

cellules de batteries sont présentés ci-dessous. Le séparateur et le carbone de l'électrode négative sont les matériaux qui se décomposent avec l'énergie la plus faible (donc à plus faible température). Pour décomposer le sel de lithium (LiPF₆) et produire de l'hydrogène, il faut beaucoup plus d'énergie.

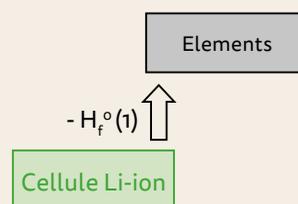
ENTHALPIE DE RÉACTION DU CONTENU DES CELLULES

ΔH_f° @298, 15 K, 101,3 kPa, normalisée à l'échange d'un électron

Décomposition du contenu de la cellule en ses éléments

Sel conducteur :	$1/6 \text{ LiPF}_6 (\text{s}) \rightarrow 1/6 \text{ Li} (\text{s}) + 1/6 \text{ P} (\text{s,r}) + 1/2 \text{ F}_2 (\text{g})$	+ 383 kJ
Revêt. en céramique :	$1/6 \text{ Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) \rightarrow 1/3 \text{ Al} (\text{s}) + 1/4 \text{ O}_2 (\text{g})$	+ 280 kJ
Liant cathodique :	$1/4 -[\text{CH}_2\text{CF}_2]_n (\text{s}) \rightarrow n/4 [\text{C} (\text{s, G}) + \text{H}_2 (\text{g}) + \text{F}_2 (\text{g})]$	+ 205 kJ
Matériau cathodique :	$1/4 \text{ Li}_{0,45} [\text{Ni}_{1/3} \text{ Mn}_{1/3} \text{ Co}_{1/3}] \text{O}_2 (\text{s}) \rightarrow 0,11 \text{ Li} (\text{s}) + 1/12 [(\text{Ni} (\text{s}) + \text{Mn} (\text{s}) + \text{Co} (\text{s})) + 1/4 \text{ O}_2 (\text{g})]$	+ 130 kJ
Solvant EC :	$1/10 \text{ C}_3\text{H}_4\text{O}_3 (\text{l}) \rightarrow 3/10 \text{ C} (\text{s, G}) + 1/5 \text{ H}_2 (\text{g}) + 3/20 \text{ O}_2 (\text{g})$	+ 60 kJ
Liant d'anode* :	$1/52 -[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{16}]_n (\text{s}) \rightarrow n/52 [18 \text{ C} (\text{s, G}) + 13 \text{ H}_2 (\text{g}) + 8 \text{ O}_2 (\text{g})]$	+ 59 kJ
Solvant DMC :	$1/12 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3 (\text{l}) \rightarrow 1/4 \text{ C} (\text{s, G}) + 1/4 \text{ H}_2 (\text{g}) + 1/8 \text{ O}_2 (\text{g})$	+ 45 kJ
Solvant EMC :	$1/14 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_3 (\text{l}) \rightarrow 2/7 \text{ C} (\text{s, G}) + 2/7 \text{ H}_2 (\text{g}) + 3/28 \text{ O}_2 (\text{g})$	+ 37 kJ
Matériau d'anode :	$8,55 \text{ Li}_{0,117} \text{ C} (\text{s}) \rightarrow \text{Li} (\text{s}) + 8,55 \text{ C} (\text{s, G})$	+ 17 kJ
Séparateur :	$1/2 -[\text{CH}_2]_n (\text{s}) \rightarrow n/2 [\text{C} (\text{s, G}) + \text{H}_2 (\text{g})]$	+ 14 kJ

*CMC (DS = 1,5)



▶ L'énergie calculée pour la décomposition des matériaux de départ en éléments est de 3,145 kJ.

Figure 25 : énergie nécessaire pour décomposer différents composants de cellules de batteries Li-ion selon (SCHARNER, 2018)

Les éléments générés par la décomposition des matériaux peuvent se recombiner pour produire de nouveaux composés. Des exemples de quantité d'énergie nécessaire pour décomposer les composants principaux des cellules de batteries sont présentés ci-dessous. La réaction de recombinaison présente souvent une enthalpie de réaction négative, c'est-à-dire qu'elle produit de l'énergie

(sauf la réaction de formation de C₂H₄ à partir des éléments C et H, qui est endothermique). Sans surprise, les réactions les plus exothermiques sont les réactions faisant intervenir le lithium solide avec les autres métaux présents (Al, Mn, Ni, Co) et l'oxygène ou le fluor (éléments présentant un fort pouvoir d'oxydation).

ENTHALPIE DE RÉACTION DES PRODUITS DE LA RÉACTION

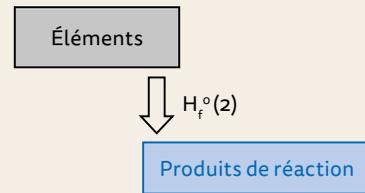
ΔH_f° @298, 15 K, 101,3 kPa, normalisée à l'échange d'un électron

Formation des produits de réaction (validée)

$\frac{1}{4} \text{Li(s)} + \frac{1}{4} \text{Al(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{LiAlO}_2(\text{s})$	- 297 Kj
$\frac{1}{4} \text{Li(s)} + \frac{1}{4} \text{Mn(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{LiMnO}_2(\text{s})$	- 210 Kj
$\frac{1}{3} \text{Li(s)} + \frac{1}{6} \text{C(s, G)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{6} \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$	- 203 Kj
$\frac{1}{2} \text{Mn(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{MnO(s)}$	- 193 Kj
$\frac{1}{2} \text{Ni(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{NiO(s)}$	- 120 Kj
$\frac{1}{2} \text{Co(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{CoO(s)}$	- 119 Kj
$\frac{1}{4} \text{C(s, G)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{CO}_2(\text{g})$	- 98 Kj
$\frac{1}{2} \text{C(s, G)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{CO(g)}$	- 55 Kj
$\frac{1}{4} \text{C(s, G)} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{4} \text{CH}_4(\text{g})$	- 19 Kj
$\frac{1}{2} \text{C(s, G)} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+ 13 Kj

... produits de réaction postulés (non validés)

$\frac{1}{4} \text{Li(s)} + \frac{1}{6} \text{Al(s)} + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{6} \text{Li}_3\text{AlF}_6(\text{s}) \rightarrow \text{more stable than LiF and AlF}_3$	- 564 Kj
$\text{Li(s)} + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{Li}_2\text{O(s)}$	- 299 kj
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HF(g)} \text{ (traces, according to literature)}$	-271 kj
$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O(l)}$	- 143 kj
$\text{Li(s)} + \frac{1}{3} \text{P(r, s)} \rightarrow \frac{1}{3} \text{Li}_3\text{P(s)}$	- 112 kj



▶ L'énergie calculée pour synthétiser les produits de réaction est de -4,212 kj.

Figure 26 : énergie échangée lors de différentes réactions de recombinaison des éléments produits au cours de la décomposition des composants de cellules de batteries Li-ion selon (SCHARNER, 2018)

Si le fluor ne peut, à priori, provenir que de la décomposition de matériaux provenant de la cellule elle-même, l'oxygène peut à la fois provenir de la décomposition des matériaux (voir Figure 25) mais aussi de l'environnement (air).

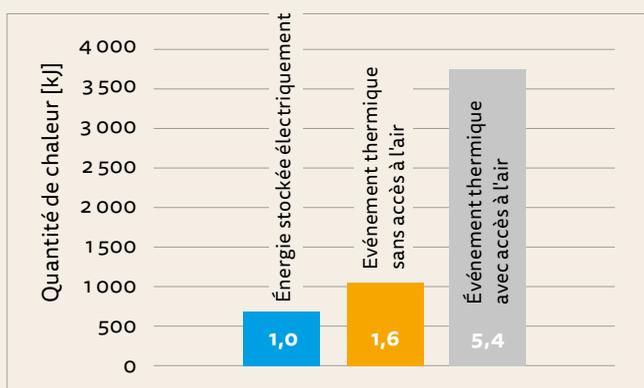
La principale conséquence est que l'énergie dégagée en milieu ouvert (avec apport d'oxygène possible) peut-être bien supérieure à celle dégagée en milieu confiné (sans apport d'air). C'est ce qu'illustre la figure suivante.

L'INFLUENCE DE L'OXYGÈNE EN PRÉSENCE D'AIR

C. Combustion de substances combustibles émises par la cellule

Les substances suivantes ont été détectées à l'extérieur de la cellule :

Solides : Graphite → 15% en poids de la quantité utilisée
 Solvants : DMC, EMC → 56% en poids de la quantité utilisée
 Gaz : H₂, CO, C₂H₄, CH₄



▶ L'accès à l'air augmente le dégagement de chaleur d'un facteur compris entre 3 et 4.

Figure 27 : comparaison de la quantité d'énergie relative dégagée par une cellule en l'absence d'air (1,6 fois la quantité d'énergie électrique stockée) et avec un accès à l'air (source d'oxygène) (jusqu'à 5,4 fois la quantité d'énergie électrique stockée) selon (SCHARNER, 2018)

Selon un rapport récent (Doughty, 2017), l'énergie pouvant être libérée par un accumulateur lithium-ion de 240 Wh.kg⁻¹ est de l'ordre de 2,5 MJ.kg⁻¹ (694 Wh.kg⁻¹). Cela représente 54 % de l'énergie libérable par le TNT (4.61 MJ.kg⁻¹ soit 1280 Wh.kg⁻¹). Cependant, la cinétique de libération de cette énergie est essentielle pour évaluer la dangerosité.

Si l'on considère les piles lithium non rechargeables (celles des systèmes d'alarme ou des défibrillateurs DAE), l'énergie disponible est considérée comme équivalente à celle du TNT. (J. A. Jeevarajan & Winchester, 2012; J Jeevarajan, Duffield, Engg, Jung, & Park, 2013; Judith Jeevarajan, 2012)

Pour combattre ce type d'incendie, le refroidissement est important pour limiter la propagation de l'emballement thermique aux cellules à proximité, mais il peut également être souhaitable de pouvoir réduire l'accès à l'oxygène.

LE RISQUE ÉLECTRIQUE

De par la conception même des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, le risque électrique doit absolument être considéré comme présent que ce soit tout au long de son cycle de vie mais aussi tout au long de l'intervention des services de secours.

En particulier, ce risque est permanent du fait de l'impossibilité d'interrompre la tension présente sur la batterie elle-même et sur les câbles en sa sortie jusqu'à un éventuel interrupteur sectionneur. Il est important de prendre en considération que :

- la tension est continue entre le stockeur et l'onduleur-chargeur puis alternative entre ce dernier et l'application ou le réseau ENEDIS auquel il peut être relié,
- des sources multiples et non-interruptibles sont de plus en plus présentes à l'instar de ce qui peut être rencontré avec des panneaux photovoltaïques.

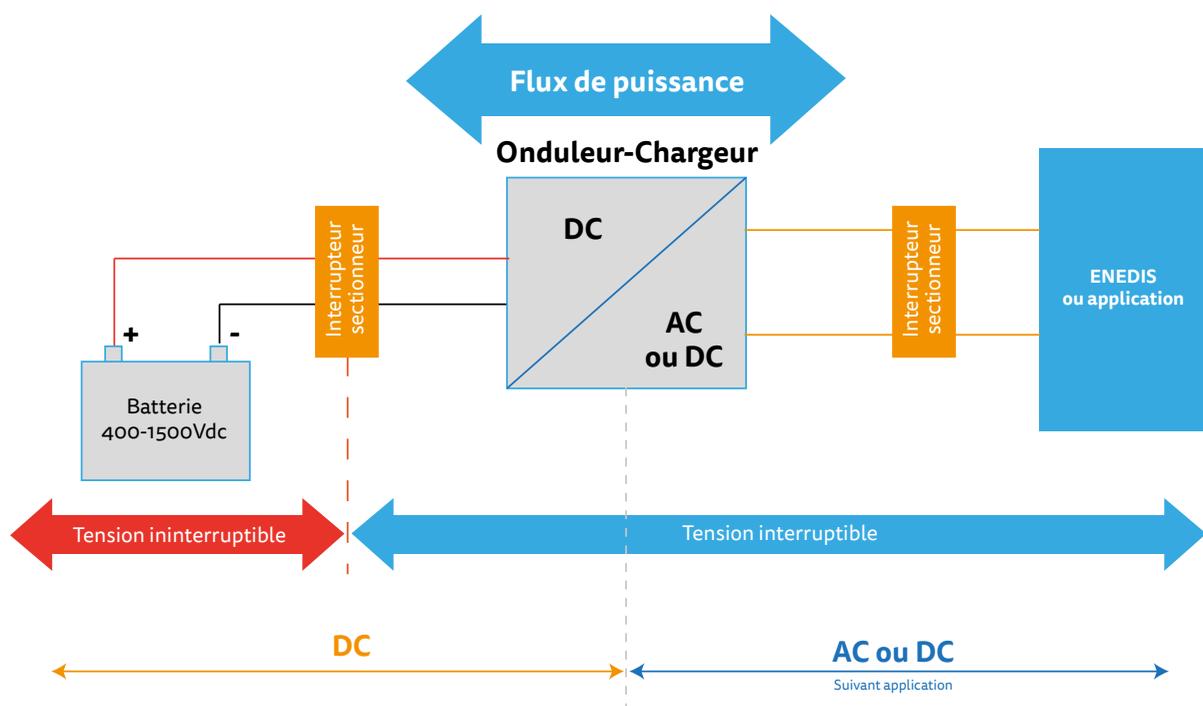


Figure 28 : Schéma de principe d'un système de stockage électrochimique

RISQUES ET ACCIDENTOLOGIE

Le risque d'électrocution/électrisation pour les personnels intervenants doit donc être considéré comme permanent et possible dans toutes les situations dès lors qu'il existe un risque de perte d'isolation électrique au niveau d'un stockeur. Le risque de choc électrique et de dommages (réversibles ou non) lorsqu'un courant électrique traverse le corps humain est possible par contact direct ou indirect (retour de courant par la lance) et dépend en particulier de l'intensité du courant :

COURANT ÉLECTRIQUE ALTERNATIF (mA)	EFFETS
1	Sensations de picotements
2	Choc léger, mais pas de douleur, pas de perte de contrôle des muscles
5-9	Choc avec douleur, mais pas de perte de contrôle des muscles
16	Choc sévère (perte de contrôle des muscles, difficultés de respiration)
20	Paralysie des muscles de respiration
30	Etouffement possible
100	Arrêt cardiaque (seuil de fibrillation ventriculaire) pour 3s. de choc
200	Arrêt cardiaque (seuil de fibrillation ventriculaire) pour 1s. de choc
300	Arrêt de respiration
900	Brûlure sévère
1500	Brûlure des organes internes

Figure 29 : Tableau des effets du courant alternatif (source : rapport d'étude DRA-10-111085-11390D INERIS)

A noter que les niveaux d'effets du courant continu sont légèrement supérieurs à ceux du courant alternatif et que le courant continu occasionne des brûlures plus profondes ainsi qu'un phénomène d'électrolyse.

Le risque d'apparition d'un arc flash est lui aussi à considérer dès lors qu'une tension électrique est présente. Ce phénomène peut survenir dans une multitude de situations et à fortiori lorsque la tension et la puissance électrique sont importantes, lorsque la distance entre une source électrique et une cible est faible ou encore lorsque l'humidité de l'air est importante.

En particulier un arc électrique peut être produit par court-circuit hors de situation d'incendie, par

exemple lors d'opérations de déblai. Les conséquences de ce phénomène sont importantes tant pour les personnes (brûlures, éblouissements, chocs électriques) que pour les biens (feux d'origine électrique, explosions, court-circuits, dommages mécaniques ou électroniques).

Enfin, il convient de prendre en considération les potentiels effets d'ondes électromagnétiques de nature à perturber et endommager d'autres équipements électroniques à proximité. Ce risque, proportionnel aux courants, intensités et puissances électriques impliqués peut donc potentiellement nuire aux opérations de secours (systèmes de radio transmission, téléphones, appareils de détection, drones, etc.).

LE RISQUE TOXIQUE

Le fonctionnement d'un système de stockage électrochimique de l'énergie diffère selon le type de batterie :

- la mise en œuvre d'électrodes fortement oxydantes et réductrices en contact avec un électrolyte organique inflammable pour les batteries Li-ion et LiPo,
- la combinaison de lithium métal et d'un électrolyte en gel solide pour les batteries LMP,
- la présence de substances chimiques très corrosives dans les électrolytes des batteries NiMH ou super capacités.

Dans tous les cas, la prise en compte du risque toxique tout au long de l'intervention doit être une priorité du Commandant des Opérations de Secours. Ce risque peut s'exprimer de plusieurs manières :

- ❶ des fumées d'incendie et produits de décomposition particulièrement toxiques et composés notamment de dioxyde de carbone (CO_2), monoxyde de carbone (CO), acide chlorhydrique (HCl), oxydes d'azote (NO et NO_2) et de soufre (SO_2), acide cyanhydrique (HCN) et hydrocarbures divers.

Ces fumées peuvent apparaître lors d'incendies mais également lors d'emballements des composants et de l'électrolyte,

Dans la littérature, il est parfois fait mention de SO_2 (Williams & Back, 2014). Même si l'origine des composés soufrés n'est pas forcément connue, cela pourrait provenir entre autre soit d'un additif, soit des enveloppes polymère thermo rétractables, soit des joints d'étanchéité.

En l'absence de flamme et dans un milieu confiné, les quantités de gaz toxiques, et en particulier de composés fluorés, peuvent devenir problématique (Eshetu et al., 2014; Larsson, 2018; Larsson & Mellander, 2017) (Sun et al., 2016). En effet, ce composé présente une toxicité importante se concrétisant par des brûlures caustiques immédiates de la peau et des muqueuses en contact souvent difficiles à guérir et pouvant être mortelles.

- ❷ la corrosivité par contact cutané avec l'électrolyte liquide en cas de rupture de l'enveloppe,
- ❸ la production d'oxydes métalliques (de type Li_2O ou Li_2O_2) sous forme de particules extrêmement fines susceptibles de pénétrer très profondément dans l'arbre bronchial.

Les mesures conservatoires envisageables sont détaillées dans les chapitres 4 et 5 du présent rapport.

LE RISQUE THERMIQUE

Du fait de la présence d'éléments métalliques, d'électrolytes chauffées à des températures importantes, de matières plastiques, les incendies de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie sont réputés à fort potentiel calorifique.

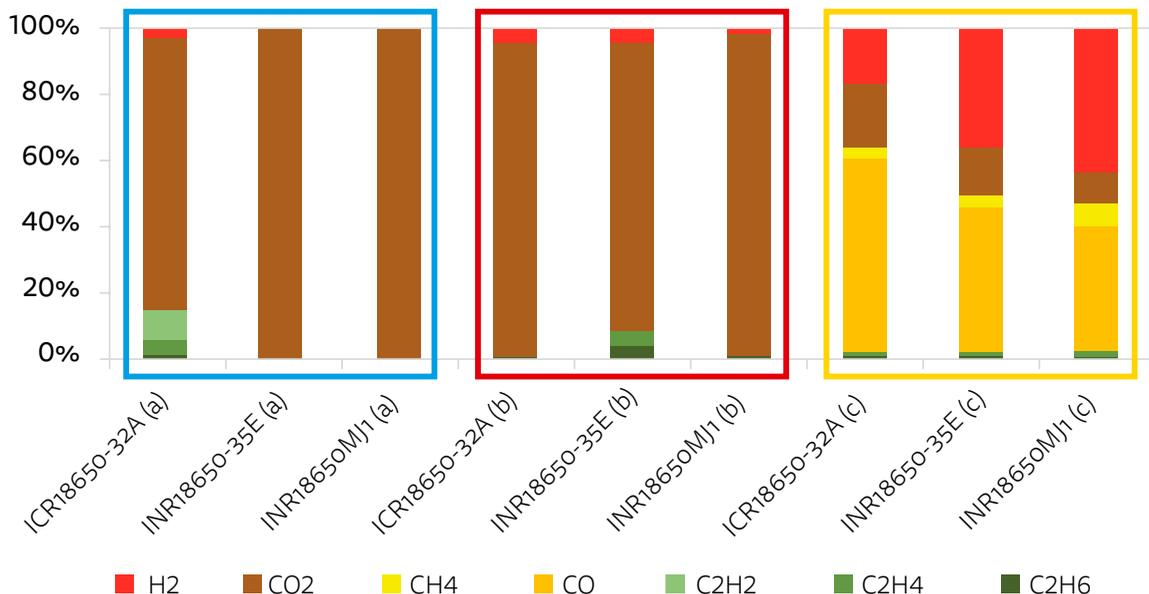
Les températures de combustion très élevées couplées à la présence potentielle de métaux en fusion vont avoir pour conséquences :

- des phénomènes de réactions violentes avec des risques de propagation de l'incendie par convection, conduction et émission lumineuse (projection de matière en fusion) accentués,
- des risques de brûlures pour les sapeurs-pompiers intervenants du fait de phénomènes de vaporisation brutale de l'eau envoyée par une lance à débit variable (émission de vapeur d'eau) en contact avec les métaux,
- des phénomènes lumineux intenses lors de la génération d'un arc-flash ou par l'émission de rayonnements lumineux du fait de la présence de métaux en fusion,
- des risques de phénomènes d'électrolyse de l'eau par mise en court-circuit de la batterie lors des opérations d'extinction et notamment dans le cas d'une immersion mal maîtrisée. Ce phénomène dépend néanmoins des quantités d'eau en contact avec la batterie. Le risque résultant est la génération d'hydrogène donc d'une zone à risque explosif.

La décomposition thermique des matériaux d'électrodes, du séparateur et de l'électrolyte peut produire différents composés gazeux plus ou moins réactifs. Ces gaz réactifs peuvent ensuite se recombiner et former d'autres composés.

La composition chimique du mélange gazeux dégagé lors d'un problème sur une batterie Li-ion peut être très complexe. Ce mélange gazeux est généralement composé de CO₂, CO, H₂, d'hydrocarbures variés (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, etc.) avec des teneurs très variables en fonction de la chimie de la cellule et du type d'évènement qui est à l'origine du problème. En effet, les travaux de Lammer et al. (Lammer & Alexander, 2017) ont montré que la composition du mélange gazeux expulsé par une cellule de batterie est très variable lors de d'une ouverture de l'évènement, au cours d'un emballement thermique et en cas de déflagration de la cellule.

Par conséquent, le Commandant des Opérations de Secours devra également considérer le risque explosif durant toutes les phases de l'intervention.



Événement	Dispositif	Émission/ mmol	Émission/ cm ³	H ₂ /%	CO ₂ /%	CH ₄ /%	CO/%	C ₂ H ₂ /%	C ₂ H ₄ /%	C ₂ H ₆ /%
1^{er} dégagement	ICR18650-32A	3.69	90,30	2.43	82.19	0.00	0.00	0.00	9.32	6.06
	INR18650-35E	6.20	151,70	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	INR18650MJ1	1.64	40,10	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Emballement thermique	ICR18650-32A	0.22	5.40	3.71	95.56	0.00	0.00	0.00	0.74	0.00
	INR18650-35E	0.00	0.00	3.87	87.24	0.00	0.00	0.00	4.20	4.70
	INR18650MJ1	0.24	5.80	0.87	98.06	0.00	0.00	0.00	1.07	0.00
Déflagration	ICR18650-32A	125.84	3078.80	15.94	20.40	2.50	58.41	0.22	2.44	0.09
	INR18650-35E	224.60	5494.90	35.65	14.50	3.66	44.00	0.14	1.95	0.06
	INR18650MJ1	215.03	5260.90	43.15	9.76	6.97	37.22	0.16	2.69	0.06

Figure 30 : composition des mélanges gazeux détectés sur trois références de cellules de batteries dans trois conditions particulières (bleu : ouverture de l'évent de surpression, rouge : emballement thermique, jaune : déflagration de la cellule).

Ce risque résulte :

- de l'émission d'hydrogène, gaz inflammable particulièrement explosif. Ce gaz peut être produit lors de la combustion ou de l'électrolyse voire par dissociation de l'eau sous l'impact de la chaleur. Rappelons que l'hydrogène possède un domaine d'explosivité large, 4%-75%, à pression et température ambiante et une énergie minimale d'inflammation très faible (de l'ordre d'une vingtaine de μ),
- des phénomènes « traditionnels » de réaction des fumées en milieu confiné (explosion de fumées) ou semi-confiné (embrasement généralisé éclair),
- de phénomènes assimilables à des ébullitions explosives de l'électrolyte pouvant générer la projection d'aérosol inflammable
- de réactions violentes en cas d'écrasement, perforation, chocs, surcharge ou température élevée. Ce phénomène peut en particulier se dérouler lors d'effondrements de structures sur des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.

Enfin, dernier paramètre à intégrer dans la prise en compte du risque thermique, celui de l'emballement. Ces phénomènes peuvent être initiés par plusieurs paramètres :

- présence d'électrodes, notamment l'électrode positive, pouvant devenir instables à des températures élevées (>200°C),
- présence de solvants à l'intérieur de l'électrolyte possédant des pressions de vapeurs relativement importantes à des températures modérées,
- faible capacité du stockeur à dissiper de la chaleur.

De fait, des conséquences inhabituelles et/ou abusives d'utilisation sont de nature à générer une augmentation brutale de température à l'intérieur du stockeur. En cas d'incapacité à évacuer suffisamment cette chaleur, le système de stockage électrochimique de l'énergie peut engendrer des réactions en chaîne pouvant s'accélérer et conduire à un phénomène d'emballement thermique.

Cette problématique est renforcée par :

- le risque d'emballement différé dans le temps. Le retour d'expérience montre en effet des réactions d'emballement intervenues plusieurs heures après un choc ou un incendie,
- le risque d'emballement généré, à distance, par un court-circuit sur des câbles,
- le risque d'entretien de la réaction par production d'oxygène en interne du stockeur, même en milieu confiné,
- des signes précurseurs difficilement observables (augmentation de la température, augmentation de la tension, ondes de vibrations)

En conséquence, une surveillance accrue doit être entreprise en cas d'intervention sur un système de stockage électrochimique de l'énergie ayant été soumis à un incendie ou à des chocs. Les mesures conservatoires envisageables sont détaillées dans le chapitre 4 du présent rapport.

LE RISQUE MÉCANIQUE

Les risques mécaniques sont de deux ordres :

- le risque de projection d'éléments métalliques solides ou en fusion de nature à générer des blessures graves (brûlures) pour les personnes à proximité ou alors à accélérer les phénomènes de propagation de l'incendie,
- le risque d'effets missiles dus à la fragmentation des enveloppes des stockeurs ou à la projection de modules pouvant être éjectés à plusieurs dizaines de mètres de nature à blesser gravement les populations et services de secours se trouvant autour du stockeur.

Ce risque sera pris en compte par le commandant des opérations de secours en fonction de la configuration des lieux. En effet, les batteries sont souvent incluses dans un coffret ou une armoire permettant, à priori, de limiter ce type de phénomène. Les mesures conservatoires envisageables sont détaillées dans le chapitre 4 du présent rapport.



ACCIDENTOLOGIE

S'appuyant notamment sur la base de données ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents) fournie par le Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels, le présent rapport propose au sein de ce chapitre de porter un regard sur l'accidentologie de ces dernières années.

Evolution de l'accidentologie

L'étude d'accidentologie a été réalisée sur les événements (accidents ou presque accidents) communiqués au BARPI via les services de secours, l'inspection de l'environnement, les médias, certains organismes professionnels ainsi que des correspondants à l'étranger. Le caractère exhaustif de l'étude ne saurait être affirmée mais il permet néanmoins d'en tirer des orientations et quelques éléments de retour d'expérience.

Aussi, depuis 1999, ce sont 76 événements identifiés avec une tendance à l'augmentation depuis le début des années 2010.

La généralisation progressive des applications commerciales et la meilleure prise en compte de toutes les étapes de la vie d'un système de stockage électrochimique de l'énergie (notamment son recyclage) explique la tendance à l'augmentation de l'accidentologie.

A noter que 92% des événements étudiés ont eu lieu en France, contre 8% à l'étranger (Etats-Unis, Grande Bretagne, Suisse et Belgique).

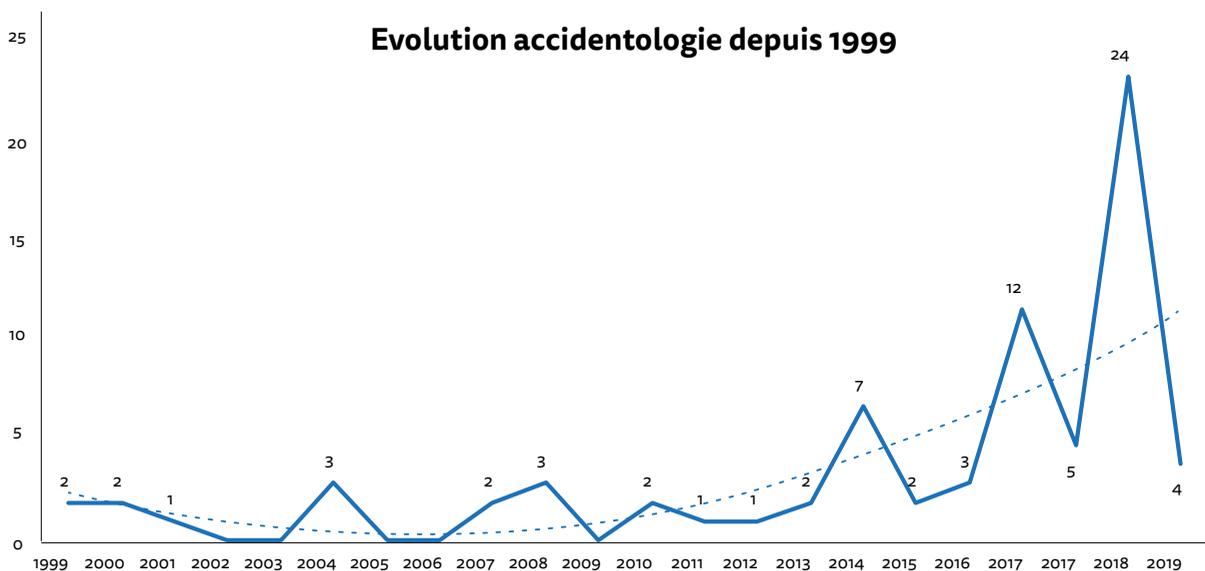


Figure 31 : Evolution accidentologie depuis 1999 et courbe de tendance (cas étudiés issus du BARPI avec année 2020 incomplète)

Accidentologie par filière et par origine

L'étude met en évidence la diversité des filières pouvant être confrontées à un accident. Le plus souvent (47%), il s'agit d'entreprises en charge du traitement, du recyclage et de l'élimination de batteries ou d'entreprises en charge du recyclage des déchets qui peuvent être amenées à être victimes d'un événement. Pour certaines de ces entreprises, la découverte de piles ou batteries est fortuite car les déchets n'étaient pas censés en contenir. Pour d'autres, la présence de piles ou batteries étaient attendues mais les modes de retraitement (broyage, incinération) ou les conditions de stockage (mélange de produits, température) sont sources d'événements. C'est

notamment le cas au sein des sociétés en charge des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

En second lieu (21%), ce sont les entreprises en charge de la fabrication, de l'assemblage ou du conditionnement de batteries qui sont le plus sujettes à des accidents.

Vient ensuite la filière automobile avec 9% des événements recensés depuis 1999.

Plus rarement, des événements ont eu lieu dans les centres de recherche ou d'essais, dans les sociétés de distribution d'électricité, dans des entreprises en charge du stockage ou de la vente ou encore dans le résidentiel.

Accidentologie par filière

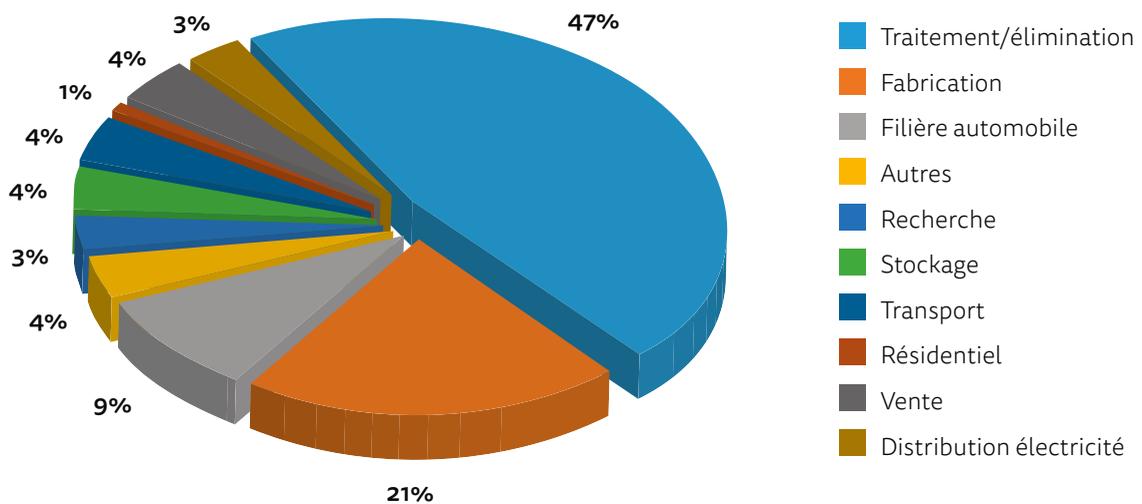


Figure 32 : Accidentologie par filière (1999-2020) (cas étudiés issus du BARPI)

Il est intéressant de se pencher sur les événements initiateurs des différents accidents étudiés. En l'occurrence, une première analyse met en évidence que la cause n'est pas toujours connue (45%). La première cause identifiée est la défaillance électrique et plus précisément le court-circuit à l'origine de 22% des accidents. En deuxième plan, ce sont des contraintes mécaniques (chocs, coups, broyages et percements) qui sont responsables de 14% des accidents. En moindre mesure, les origines suivantes ont pu être identifiées :

- l'échauffement ou la soumission à une température élevée (soit du fait d'un mauvais stockage ou mauvaise utilisation soit du fait de la présence d'un incendie à proximité) : 7%,
- le défaut de fabrication : 5%,
- la présence d'une batterie endommagée par un événement antérieur : 3%.

Parmi les autres événements initiateurs, nous noterons le mauvais stockage ou encore la mauvaise manipulation (4%).

Accidentologie par origine

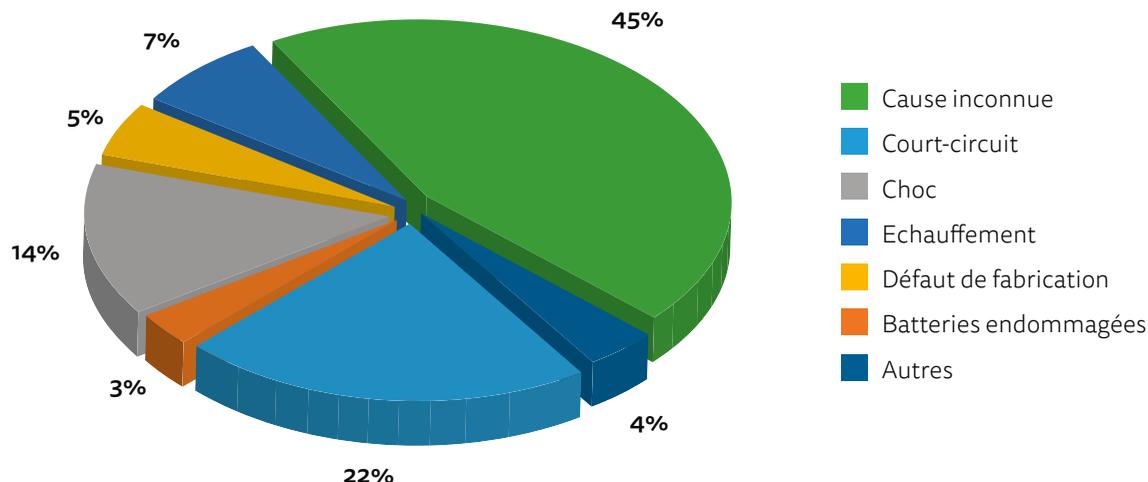


Figure 33 : Accidentologie par origine (cas étudiés issus du BARPI)

Accidentologie par quantité en jeu

La totalité des événements étudiés concerne des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie au lithium. Deux cas font état de l'utilisation de Lithium Métal Polymère. Un seul cas précise l'utilisation d'une chimie lithium primaire (chlorure de thionyle). Un dernier cas fait mention d'un mélange de plusieurs technologies (nickel-cadmium et nickel métal).

Les quantités en jeu peuvent être très variables depuis la simple cellule jusqu'à des volumes de 500m³. Lorsque les volumes de batteries sont identifiés, ces derniers se répartissent en majorité (29%) dans la catégorie des batteries de moins de 10 kWh puis équitablement dans les deux autres catégories proposées : autour de 100 kWh (16%) et plus de 1000 kWh (14%).

Accidentologie selon les quantités en jeu

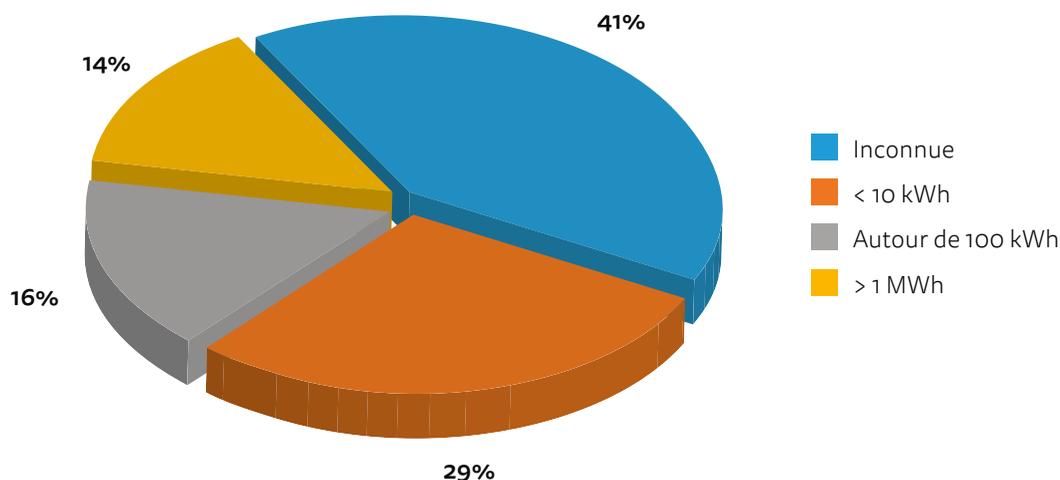


Figure 34 : Accidentologie selon les quantités en jeu (cas étudiés issus du BARPI)

Accidentologie selon les effets et conséquences

L'étude des effets des différentes situations accidentelles est particulièrement intéressante et à mettre en lien avec la caractérisation des risques décrite dans le présent rapport. 91% des accidents sont à l'origine d'un incendie et 25% à l'origine d'un incendie accompagné d'explosions. 5% seulement des accidents ont pour effet une explosion ou un emballement violent non-suivi d'un incendie.

Des explosions importantes ont notamment pu être ressenties lors de deux événements. C'est le cas aux USA, lors de l'explosion le 23/04/2017 (BARPI n°49589) d'un wagon de « batteries lithium-ion usagées » où l'onde de surpression est « ressentie à 2 km » et où « un bâtiment d'habitation est endommagé [...] à 100m de l'accident » (vitres brisées et fissures dans les murs).

C'est également le cas le 19/04/2019 (BARPI n°54822) lors de l'explosion d'un « conteneur de stockage d'électricité » de 2MWh avec 8 sapeurs-pompiers et 1 policier blessés dont 4 grièvement. La phénoménologie de cet événement est particulièrement intéressante. En effet, le feu qui démarre sur un module Li-ion est éteint « par le système d'extinction automatique de l'installation ». Néanmoins, les gaz générés par l'incendie et/ou ceux consécutifs à la libération d'électrolyte lors de l'emballement associés à l'apport d'oxygène lors de l'entrée des équipes d'intervention dans le conteneur ont pu réunir les conditions nécessaires à l'explosion. Cet accident démontre l'enjeu du contrôle des fumées en cas d'extinction automatique (par inertage, par exemple). Mêmes froides, ces fumées conservent leur potentiel d'explosivité. Elles sont caractérisées par leur couleur : blanc, leur densité : grasse et opaque, et leur comportement : froides, elles se dispersent au sol et se condensent facilement.

Une toxicité des fumées est constatée dans près d'un cas sur deux (46%) et une pollution des eaux d'extinction dans 13% des événements. A noter que pour ce qui concerne la pollution des eaux, la prise en compte par les intervenants n'étant pas systématique ainsi que la présence de systèmes de rétention dans certains établissements contribuent à limiter l'occurrence.

L'événement du 08/10/2019 (BARPI n°54498) en agglomération lyonnaise, est intéressant sur la nature de l'impact en terme de toxicité des fumées. L'incendie

généralisé d'un bâtiment de 10 000m² comportant une société spécialisée « dans le reconditionnement de batteries de vélo au lithium » et la présence d'un « épais panache de fumée noire » mettront en évidence la présence de nombreux polluants (« ammoniac, acide chlorhydrique, hydrogène sulfuré, dichlore, monoxyde de carbone, monoxyde d'azote et acide cyanhydrique ») sans dépassement des seuils de toxicité. En complément, l'analyse de l'association de surveillance de la qualité de l'air régionale notera une élévation des concentrations de particules (« dioxyde de soufre et dioxyde d'azote ») sans « toutefois que le seuil d'information et de recommandation, fixé à 50µg/m³ en moyenne journalière, n'ait été dépassé ». Il en est de même pour d'autres polluants : dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, ammoniac ainsi que pour les composés organiques volatils.

En matière d'effets, l'événement du 26/08/2010 (BARPI n°38858) survenu en Moselle lors de l'incendie de 20 tonnes de piles aura quant à lui pour conséquence :

- l'examen de 14 personnes au contact de fumées toxiques contenant notamment des dioxydes d'azote, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique,
- la destruction d'un bâtiment de 1000 m² avec des projections de piles observées jusqu'à 200 m du lieu du sinistre,
- la création de 2000 m³ d'eaux d'extinction où seront mis en évidence la présence de métaux lourds, phénols et PCB.

Le BARPI, de son côté étudie les conséquences d'un accident autour de quatre critères :

- l'impact en matière de pollution (aérienne ou liquide) : 78% des cas,
- l'impact sur la santé humaine : 24% des cas,
- l'impact sur l'environnement : 8% des cas,
- l'impact économique : 4% des cas.



Accidentologie selon les moyens d'extinction employés

Seuls 12 événements (16%) ne précisent pas quel a été le moyen d'extinction utilisé. Dans les autres cas, c'est l'usage de l'eau qui est le plus fréquent dans 77% des cas. L'eau est utilisée avec un autre moyen d'extinction dans 12,5% des cas et la batterie finit par être totalement immergée dans 14% des situations rencontrées.

C'est notamment le cas lors d'un incendie de batterie de 7kWh (BARPI n°54573) au sein d'une entreprise spécialisée dans la fabrication de piles et d'accumulateurs électriques où l'extinction sera initiée « par les salariés avant l'arrivée des secours au moyen d'un extincteur, puis d'un RIA » avant d'être finalisée par une immersion « dans une benne de 50m³ ».

Cette étude met en évidence l'importance du recours à l'eau par les équipes d'intervention ou les sapeurs-pompiers et son efficacité pour la lutte contre l'incendie. D'autres agents extincteurs ont été utilisés selon les situations rencontrées C'est le cas notamment pour la poudre (14%), la mousse (11%), le sable ou un absorbant (9%) ou encore le ciment (3%).

L'événement du 26/08/2010 (BARPI n°38858), déjà évoqué plus haut, témoigne des difficultés à parvenir à l'extinction d'un système de stockage électrochimique de l'énergie. Dans ce cas, l'incendie concerne 20 tonnes de piles au lithium usagées dans une « alvéole du bâtiment de stockage et de tri d'un centre de recyclage de piles et d'accumulateurs ». Malgré la mise en œuvre précoce d'un dispositif d'extinction automatique par poudre, l'incendie se propage. Ce seront finalement « 6 lances à eaux, 3 lances canons et 60 sapeurs-pompiers » qui viendront à bout de ce sinistre « après 4 h d'intervention ».

HIÉRARCHISATION DES RISQUES

Si l'identification précoce du type de système de stockage électrochimique de l'énergie demeure une préoccupation pour les intervenants, les tableaux suivants donnent des clés de lecture afin de comprendre rapidement à quels risques les équipes d'intervention pourront être confrontées.

Le tableau suivant permet selon les dimensions du stockeur d'en déduire sa puissance électrique maximale et le type d'utilisation :

VOLUME / POIDS	PUISSANCE ÉLECTRIQUE	TYPE D'UTILISATION
50 L / 100 kg	10 kWh (10 000 Wh)	Résidentiel
500 L / 1 000 kg	100 kWh (100 000 Wh)	Tertiaire
5 000 L / 10 000 kg	1 MWh (1 000 000 Wh)	Data center / usine

Le tableau suivant permet, pour une technologie de type Lithium-ion, selon la puissance électrique et le type d'application, de savoir si l'existence de stockeurs est envisageable :

Li-ion	10 kWh	100 kWh	1 MWh
	OUI (résidentiel)	OUI (tertiaire)	OUI (data center/usine)
UPS – Uninterruptible Power Supply			
	www.tesla.com/fr_FR/powerwall 13,5 kWh (1150 x 755 x 155 mm), 125 kg	www.apc.com/salestools/ACOS-AD4M5V/ACOS-AD4M5V_R2_EN.pdf 25 - 35 kWh (2055 x 650 x 600mm), 480 kg	www.connaissancedesenergies.org/un-data-center-connecte-des-batteries-usagees-de-voitures-electriques-220218 30 x 24 kWh

<p>Stockage solaire</p>	<p>OUI (résidentiel)</p>  <p>www.ikea.com/gb/en/ikea/solar-panels 3,3 à 6,5 kWh (452 x 654 x 120 mm), 52 kg</p>	<p>OUI (tertiaire)</p>  <p>https://tribuca.net/entreprises_25326075-une-entreprise-azureenne-devient-partenaire-de-tesla 210 kWh (1308 x 8220 x 2185 mm), 1622 kg</p>	<p>OUI (data center/usine)</p>  <p>https://alfen.com/fr/Syst%C3%A8me-de-stockage-de-%C3%A9nergie 2 MWh (container 40'), 28,7 t</p>
<p>SCRPU - Stockage connecté Réseau Power Utility</p>	<p>OUI (résidentiel)</p>  <p>www.avem.fr/actualite-xstorage-home-le-stockage-domestique-de-lenergie-propose-par-nissan-disponible-en-france-6317.html 9,6 kWh 10 kg</p>	<p>OUI (tertiaire)</p>  <p>www.swarco.com/apt/Products-Services/Battery-Energy-Storage/E-STOR 66 - 110 kWh (3,1 x 2,25 x 2,26 m), 100 kg</p>	<p>OUI (data center/usine)</p>  <p>www.eqmagpro.com/kokam-to-build-36-megawatt-energy-storage-system-ess-for-kepco-increasing-its-total-worldwide-ess-project-portfolio-to-132-megawatts-2/ ... MWh (Multi containers)</p>
<p>Voiture dans parking</p>	<p>OUI (hybride)</p>	<p>OUI (électrique)</p>	
<p>SCRR - Stockage connecté Réseau Résidentiel</p>	<p>OUI (résidentiel)</p>  <p>www.avem.fr/actualite-xstorage-home-le-stockage-domestique-de-lenergie-propose-par-nissan-disponible-en-france-6317.html 9,6 kWh 10 kg</p>		
<p>Matériel portable</p>	<p>OUI (résidentiel)</p>		
<p>Correction Cosphi</p>			

RISQUES ET ACCIDENTOLOGIE

La matrice suivante propose d'établir un lien entre le niveau de risques et les chimies des systèmes de stockage, pour un volume maximum critique d'application. Le code couleur permet de juger de la criticité d'évaluation des différents types de risques. Le VERT signifie qu'il y a peu de risques ou que l'identification du risque est aisée, le ORANGE passe en modéré et le ROUGE en critique ou difficile :

	Identification	Electrique	Toxique	Thermique	Explosif	Emballement	Mécanique
Primaire Li-métal	Facile	Faible	Modéré	Faible	Modéré	Modéré	Fort
Li-ion Sodium-ion	Difficile	Fort	Fort	Fort	Fort	Fort	Fort
Li-métal	Difficile	Fort	Fort	Fort	Fort	Fort	Fort
Fam. ouverte (Pb)	Difficile	Fort	Faible	Indéfini	Fort	Faible	Faible
Fam. étanche (Pb, Ni)	Difficile	Fort	Faible	Modéré	Fort	Faible	Modéré
Supercapacité	Facile	Fort	Fort	Fort	Faible	Faible	Fort

La matrice suivante propose d'établir un lien entre la dangerosité et l'occurrence selon le type de chimie des systèmes de stockage, à taille identique :

Dangerosité Occurrence	Dangerosité intrinsèque faible	Dangerosité intrinsèque modérée	Dangerosité intrinsèque forte
Rares	Supercapacité	Fam. ouverte (Pb) Li-métal	
Moyennement fréquents			Primaire Li-métal
Fréquents	Fam. étanche (Pb, Ni)	Li-ion	

La matrice suivante propose d'établir un lien entre la dangerosité et l'occurrence selon le type d'application :

Dangerosité Occurrence	Dangerosité faible	Dangerosité modérée	Dangerosité forte
Rares		SCRR	UPS (> 400 kVA) SRCPU
Moyennement fréquents	Correction Cosphi	Stockage solaire	Voiture dans parking
Fréquents	UPS (< 100 VA) Matériel portable (sur le plan strictement électrique)	Voiture dans parking	

SOURCES

- Campagne d'essais d'incendie et d'extinction sur systèmes de stockage électrochimique de l'énergie 2018/2019 – CEA / INES / SDIS73 / SDMIS / SDIS38 / ELEKTEK / ACCUWATT / SNAM
- Rapport d'étude DRA-10-111085-11390D relatif à l'approche de la maîtrise des risques spécifiques de la filière véhicules électriques – INERIS
- Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle – Amandine LECOCQ
- Preliminary report highway HWY18FH013 – National Transportation Safety Board
- Inflammabilité et explosivité de l'hydrogène – INERIS / Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustibles

SYNTHÈSE SUR LES RISQUES ET L'ACCIDENTOLOGIE

Cette analyse des risques a permis, d'après la littérature et l'expertise des membres du GT, de dresser un panorama des risques susceptibles d'être rencontrés par les intervenants sur une situation dégradée sur un système de stockage électrochimique de l'énergie.

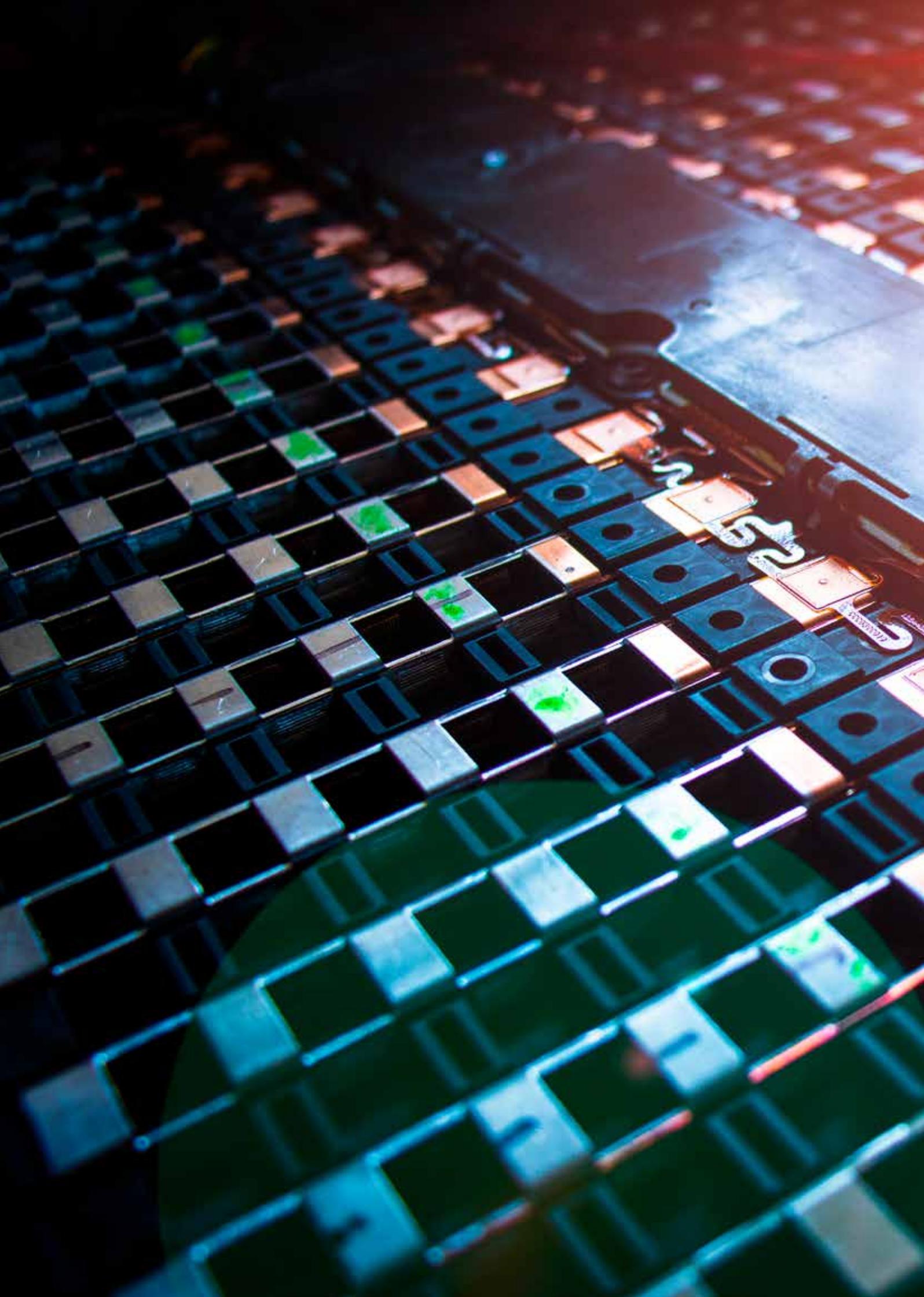
Les principaux risques sont :

- Le risque de non identification de la présence d'un stockeur par les primo-intervenants
- Le risque électrique présent pendant toute la durée de l'intervention, y compris et à fortiori durant la phase de déblai
- Le risque thermique qui est caractérisé par plusieurs phénomènes :
 - Conduction
 - Convection
 - Rayonnement
 - Températures de fusion des métaux atteinte dans le cœur des cellules
 - Phénomènes thermiques liés aux fumées :
 - Explosions de fumées en milieu confiné
 - Embrasement généralisé éclair en milieu semi-confiné
- Le risque explosif ou d'onde de pression explosive
- Le risque toxique :
 - Fumées toxiques
 - Matières (suies, dépôts d'électrolyte)
- Le risque mécanique par la projection d'éléments de batterie

Par ailleurs, l'étude menée sur l'accidentologie montre clairement que les accidents existent et ont tendance à augmenter significativement en fréquence confirmant l'intérêt de la démarche ici menée.

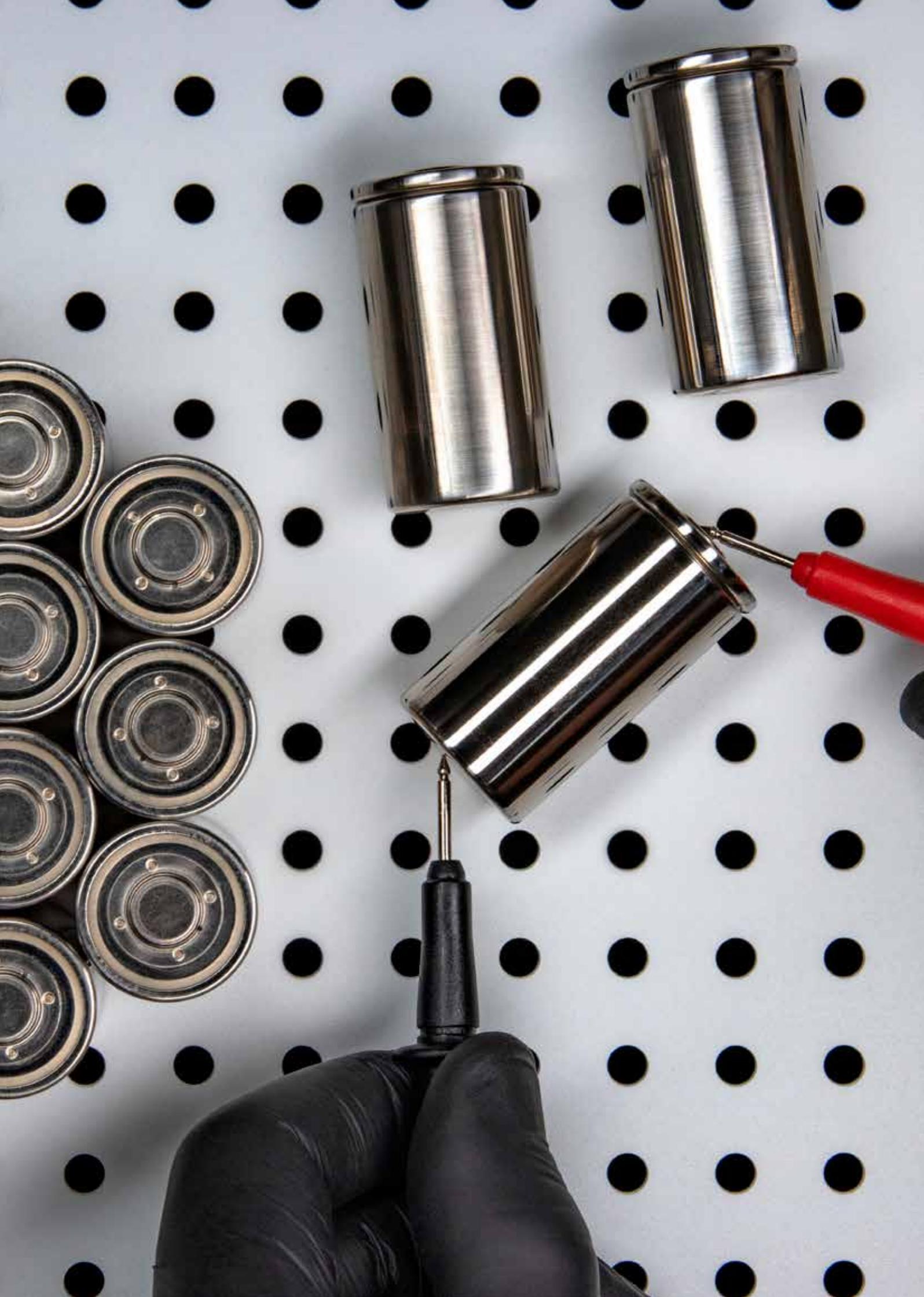
3

ESSAIS :
CONDITIONS ET LIMITES



GÉNÉRALITÉ

L'identification préalable des risques et des comportements en situation dégradée sur une base théorique ne permet pas de répondre à toutes les situations dégradées envisageables. Des incertitudes demeurent et nécessitent de mener des essais en vue de qualifier les comportement et de tester des moyens de traitement des risques.



OBJECTIFS DES ESSAIS

FINALITÉS DU CHAPITRE

Les résultats des essais sont décrits dans ce chapitre, leur interprétation est donnée dans le chapitre 4 portant sur les pistes de réflexion sur actions opérationnelles. Cette partie permet de donner un aperçu des conditions d'essais et des limites s'y afférant. Les essais doivent permettre de traiter les interrogations subsistantes suite à l'analyse déjà menée sur les plans de l'expertise, de l'analyse des risques, des retours d'expériences et de la bibliographie. Les risques identifiés doivent être confirmés ou infirmés lors des campagnes d'essais.

Cette phase expérimentale a pour objectifs principaux :

- D'identifier la phénoménologie des risques afin de confondre les paramètres influents et comprendre leur implication
- D'identifier et caractériser les situations accidentelles
- De rechercher les situations opérationnelles à risques pour les intervenants
- De rechercher des moyens et des techniques opérationnelles pour traiter le/les risque(s)

La phénoménologie est notamment caractérisée par les points suivants durant ces essais :

- Identifier l'influence de la technologie de cellule sur les risques
- Comprendre l'emballement thermique et ses facteurs déclenchants
- Observer l'externalisation de l'énergie de l'emballement thermique : projections, effets missiles, explosions, fumées...
- Analyser les gaz, substances liquides ou solides et fumées s'échappant de la batterie lors des différentes phases de l'emballement thermique et de la combustion (spectromètre de masse : Véhicule de Détection, d'Identification et de Prélèvement : VDIP)
- Rechercher les facteurs d'échelle (thermique, toxicité, projections...) en fonction de la taille de la batterie
- Analyser l'impact de l'état de charge sur la réaction

L'emballement thermique peut être généré par plusieurs situations accidentelles. Les situations identifiées sont les suivantes :

- Ecrasement : situation opérationnelle miroir : effondrement d'un bâtiment sur un local batterie

- Rayonnement thermique intense : batterie soumise au rayonnement intense d'un incendie à proximité
- Dans les flammes : batterie prise dans un incendie : analyse du pouvoir calorifique supplémentaire généré par la batterie
- Conduction thermique : batterie soumise à des températures intenses par conduction thermique d'un étage inférieur ou d'une pièce contiguë, propagation d'une cellule à l'autre dans un pack
- Surcharge de la batterie : défaillance du BMS occasionnant une surcharge à fort régime de charge
- Court-circuit : conséquence d'un choc mécanique, d'une erreur humaine de manipulation

Les situations opérationnelles à risques retenues pour ces essais sont les suivantes :

- Comportement à l'eau : lithium
- Inflammabilité des fumées
- Comportement en milieu confiné : phénomènes explosifs, toxicité, efficacité des actions de refroidissement
- Déphasage de la réaction – instabilité dans le temps
- Effets missiles
- Toxicités des fumées, des projections...
- Propagation

Enfin, la dernière phase des essais porte sur la recherche de moyens et de techniques opérationnelles pour traiter le risque et plus particulièrement :

- Les effets du refroidissement à l'eau : aspersion (LDV), immersion
- Les effets de moyens d'inertage secs : ciment, poudres, sable (humide ici)
- Les effets de refroidissement et d'inertage : CO₂
- Les effets de confinement : bâche, cloche d'eau

CONDITIONS ET LIMITES DES ESSAIS

Dimension des batteries et facteur d'échelle

Les batteries, modules ou cellules utilisés ont permis de réaliser cinq campagnes d'essais de 2018 à 2020. Pour certains essais répétitifs, il a été décidé de travailler avec des modules identiques d'environ 500Wh en technologie NMC. Des cellules NMC individuelles ont aussi été utilisées pour les tests de rayonnement, de facteur d'échelle, de conduction thermique et d'effets missiles.

Des cellules plus grosses, de type prismatiques rigides, type LEV50 et LEV75 ont été utilisées pour les essais de surcharge, d'explosion de fumées, de confinement et d'extinction à grande échelle.

Les essais n'ont donc pas été réalisés en intégralité à l'échelle 1 ou à une échelle représentative des cas d'applications en stockage stationnaire de par le volume d'essais à réaliser et donc la quantité de batterie que cela aurait nécessité. Néanmoins, il est jugé que les effets observés permettent de confirmer, selon le type d'essai considéré, que les résultats sont représentatifs d'évènements probables.

Il est souligné ici, que l'ensemble des essais réalisés ont permis de travailler avec près de 600kWh de batteries de différentes technologies ou taille grâce aux partenaires engagés dans ce GT.

Reproductibilité

Pour les mêmes raisons de limitation des quantités de batteries disponibles, les résultats observés et consignés ne permettent pas de donner de statistique concernant la probabilité d'observer tel ou tel phénomène. En effet, l'échantillonnage n'est pas suffisant. Les conditions d'essais, en milieu extérieur notamment, ne permettent pas non plus une grande reproductibilité d'un essai à l'autre. Les nombreux paramètres influant le comportement n'étant pas tous maîtrisables, il est difficile de pouvoir prédire la reproductibilité d'un essai et des comportement observés. Néanmoins, ici encore, il est considéré qu'un phénomène observé devient un phénomène observable en situation accidentelle.

Les paramètres pouvant influencer le comportement ou le résultat des essais portent sur trois volets :

- Les caractéristiques et l'état de la batterie lors de l'essai : niveau de charge, température de stockage, état de vieillissement et capacité réelle (SOH).
- Les conditions atmosphériques extérieures : hygrométrie, température, vent notamment qui influencent la température de stockage des batteries et le comportement du système feu
- Le système feu :
 - Le carburant : sa quantité, son type et son hygrométrie
 - Le comburant : sa quantité : gestion des ouvrants dans un milieu confiné, influence du vent
 - La puissance du feu : liée aux paramètres atmosphériques, au comburant et au carburant

Les essais s'étant déroulés en extérieur et sur plusieurs jours, il a été difficile d'obtenir une reproductibilité fréquente.

Représentativité des essais

Les essais restent représentatifs et valables dans les conditions dans lesquels ils se sont déroulés. Les situations observées ici et faisant l'objet de préconisations dans les chapitres suivants sont déduites des essais effectués mais aussi des études menées dans les chapitres précédents. Ces essais, réalisés en milieu ouvert

et libre et avec un minimum de contraintes, permettent néanmoins d'observer des phénomènes qui se produiront en situation réelle du fait des protocoles utilisés. Ces phénomènes marquants permettent d'envisager certaines conduites à tenir.

PRINCIPAUX RÉSULTATS ET SYNTHÈSE DES ESSAIS

Les objectifs fixés sont atteints dans la mesure où les phénomènes recherchés ou attendus lors de l'analyse de risques ont pu être observés. L'ensemble des mesures ou essais prévus ont pu être réalisés.

Les phénomènes observés les plus caractéristiques sont :

- Les effets missiles sur des cellules non packagées
- Les projections de fumées, d'électrolyte
- L'effet de l'état de charge : plus les batteries sont chargées plus la réaction d'emballage thermique est importante
- L'effet du confinement des fumées sur le risque de dérive vers un régime explosif
- L'inflammabilité des fumées chaudes ou froides : une vigilance particulière est à noter concernant les fumées froides qui sont particulièrement inflammables
- Les forts volumes de fumées et le risque de toxicité associé notamment en milieu confiné
- La réaction en chaîne se propageant de cellule en cellules et générant un incendie long, dont la durée est difficile à évaluer

La phase de test opérationnel a permis d'évaluer plusieurs types de moyens d'extinction :

- L'eau : Lance à Débit Variable à 500L/min pour les batteries de forte capacité : 30 à 40kWh, Lance sur Dévidoir Tournant pour les petits packs : 100 à 1000Wh à débit variable.
- L'eau avec additif : Mousse avec lance LDV à moyen foisonnement, extincteur.
- Les poudres
- Le CO₂
- Le sable
- Les bâches

Les essais ont permis :

- de comprendre les différents types de phénomènes auxquels pourront être confrontés les services de secours en situation dégradée sur les batteries lithium-ion
- d'analyser la toxicité des résidus d'incendie et plus particulièrement les fumées et projections
- d'évaluer l'efficacité de différents moyens de lutte contre le feu ou un échauffement
- de poser les bases opérationnelles permettant d'aboutir à la mise en place de techniques d'intervention ou de dispositifs de prévention
- de rechercher des signatures annonciatrices des phénomènes recherchés

Les résultats détaillés sont donnés page 87. Ils portent notamment sur les grandeurs mesurées et les rapports du VDIP. Les résultats interprétés, ayant une importance particulière pour la gestion des opérations de secours ou pour la prévention des risques, sont développés dans le chapitre 4.

Les conduites à tenir préconisées dans les paragraphes suivants constituent une interprétation directe des phénomènes observés lors des essais enrichie de l'expertise des participants et des analyses portées dans les précédents chapitres de ce document.

MOYENS

Les moyens mis en œuvre lors de ces essais sont les suivants :

Moyens incendie :

- Fourgon pompe tonne et son armement standard : LDT et LDV 500, lance mousse à moyen foisonnement
- Extincteurs : poudres, eau avec additif, CO₂
- Couverture d'extinction
- Sable

Moyens de prises de vues :

- Drones équipés de caméras d'imagerie classique et de caméra d'imagerie infrarouge
- Appareils photographiques de type réflex
- Caméras de type caméra miniature de sport (GoPro)
- Caméra thermiques

Moyens de mesures :

- Centrales d'acquisition température et tension
- Moyens de prélèvement VDIP
- Détecteurs VDIP : CO, Méthane, COV, explosimètres...
- Moyens de caractérisation VDIP : spectromètre de masse

Moyens batterie :

- 6 tonnes de batteries au total de différentes technologies mais surtout du NMC pour les essais les plus critiques : cellules prismatiques, cellules cylindrique de type 18650 et modules.

RÉSULTATS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES DES ESSAIS

Essais d'augmentation - facteur d'échelle

But de cet essai

Le but de cet essai est de montrer les différences de réactivité lorsque le facteur d'échelle augmente. Pour cela nous allons provoquer un emballement thermique sur un groupe de cellules dont le nombre variera afin d'observer les différences de comportement.

Contexte de l'essai

Afin de pouvoir observer le maximum de réactivité toutes les cellules ont été préalablement chargées à 100% suivant le protocole défini par le fabricant. Les cellules sont soumises au même flux thermique et ne sont pas directement soumises à une flamme.

Seul le pôle négatif des cellules sera directement en contact avec la plaque métallique servant de conducteur thermique. Cela a pour but de ne pas contraindre l'ouverture des événements de sécurité des cellules.

Les cellules ne sont pas connectées électriquement, l'énergie d'activation proviendra uniquement de la source de chaleur et de l'énergie dégagée par une ou plusieurs cellules voisines.

Architectures des groupes de cellules

Les cellules sont assemblées suivant les schémas ci-contre. Celles-ci sont assemblées avec un collier métallique afin de les maintenir ensemble durant l'emballement thermique. Afin de monitorer les températures durant l'emballement thermique nous avons placé trois thermocouples type K à différents endroits :

- Un au-dessus d'un événement de cellule à env 2 cm.
- Un au-dessus d'un événement de cellule à env 7 cm.
- Un au centre du groupe de cellule.

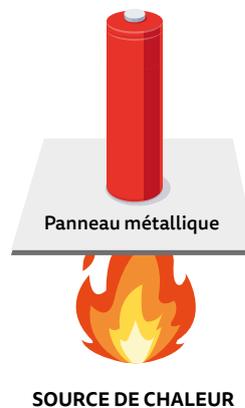


Figure 35 : Schéma de principe de chauffage pour provoquer l'emballement thermique.



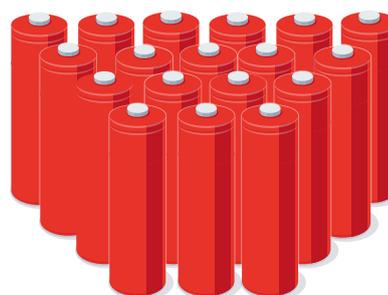
3 CELLULES

Masse : 141 g / environ 33 Wh



6 CELLULES

Masse : 282 g / environ 66 Wh



18 CELLULES

Masse : 846 g / environ 203 Wh

Figure 36 : Schéma d'assemblage des cellules

Résultats des essais

Comparaison des températures 2 cm au dessus de l'évent

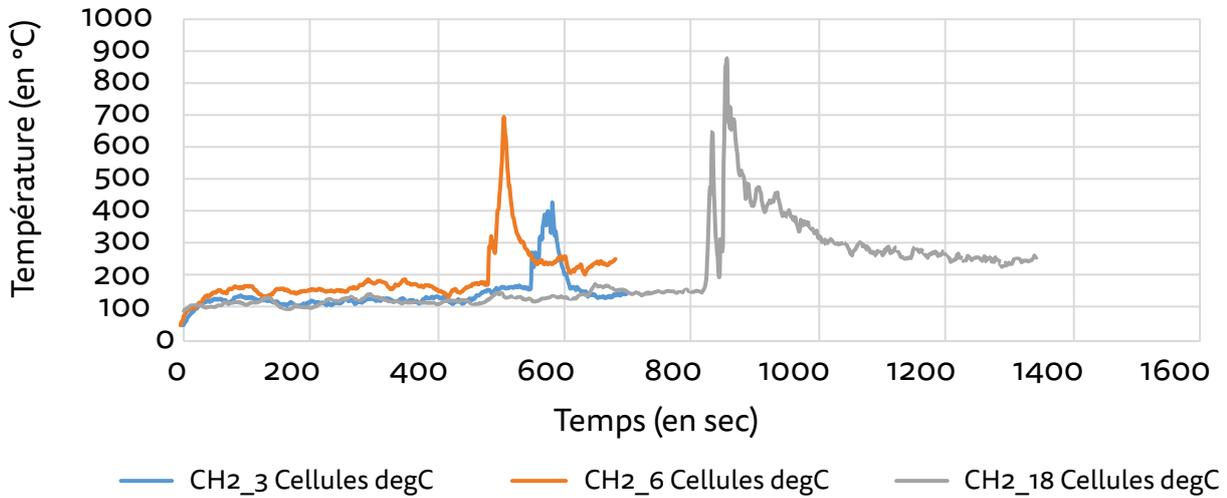
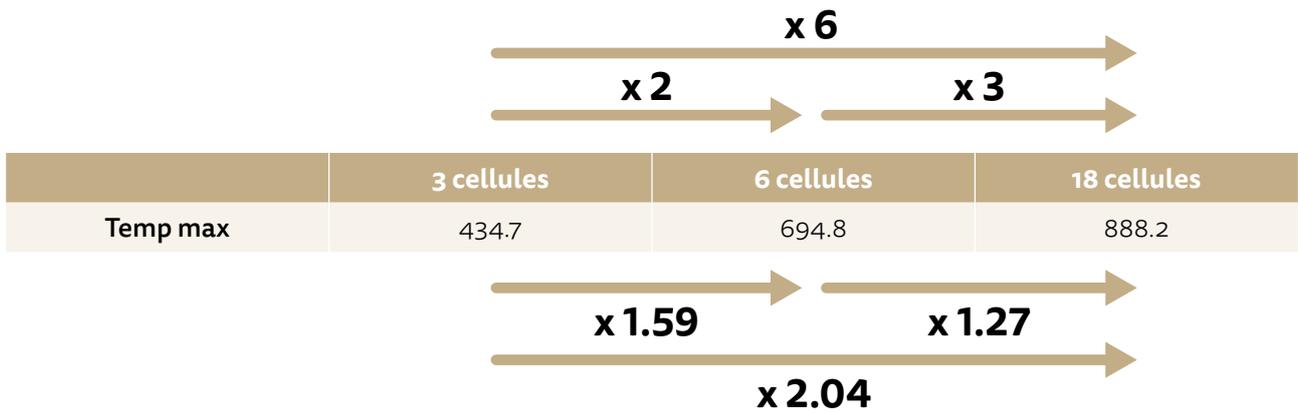


Figure 37: évolution de la température mesurée 2 cm au-dessus d'un évent



OBSERVATIONS

- Nous observons bien un facteur d'échelle sur les mesures de la température.
- A priori ce facteur d'échelle n'est pas proportionnel à l'augmentation du nombre de cellules.
- Les variations brutales de la température sont dues à des emballements thermiques successifs et donc à une projection de flammes et de matière en fusion.

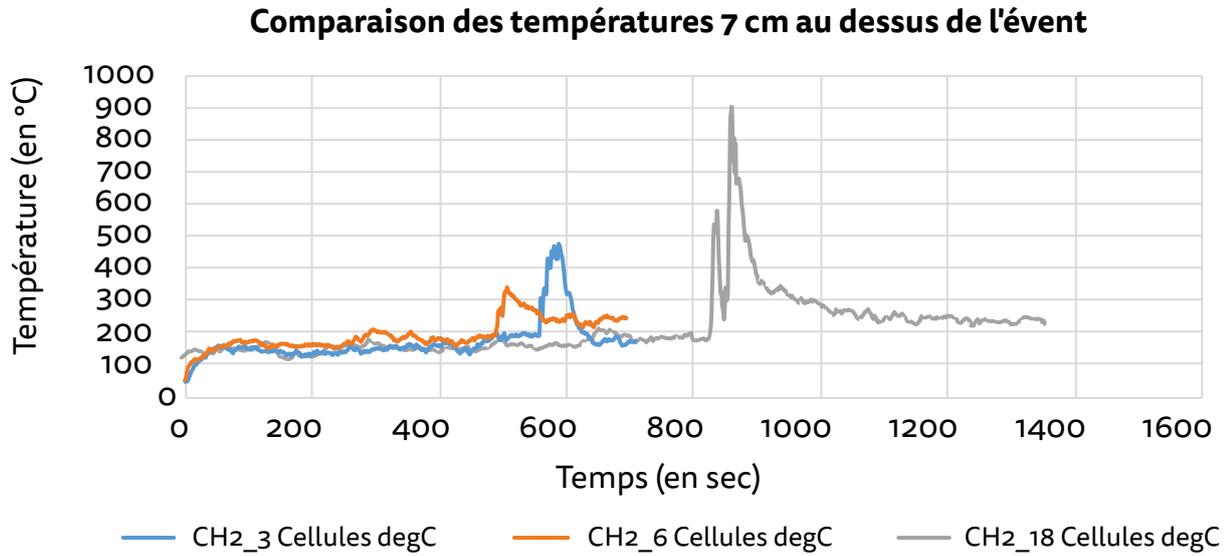
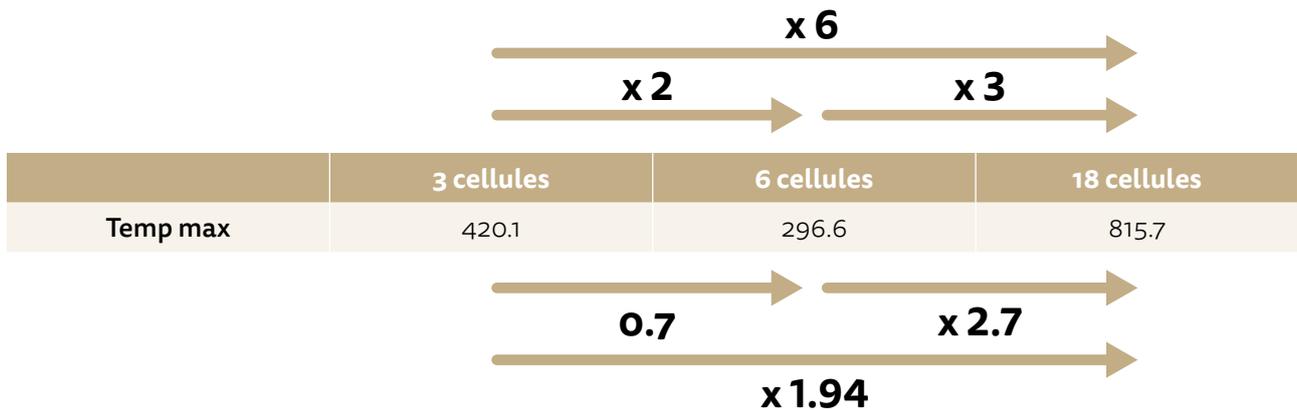


Figure 38 : évolution de la température mesurée 7 cm au-dessus d'un événement



OBSERVATIONS

- Le module de 6 cellules est le moins réactif des 3 modules. Etant donné l'éloignement de la mesure, il est possible que le thermocouple n'ait pas été positionné en face des cellules.
- Le comportement de la température du module de 18 cellules à 7 cm est presque identique à la mesure à 2 cm.
- Les emballements thermiques successifs des cellules sont aussi observables dans ce cas.

Comparaison des températures au centre des cellules

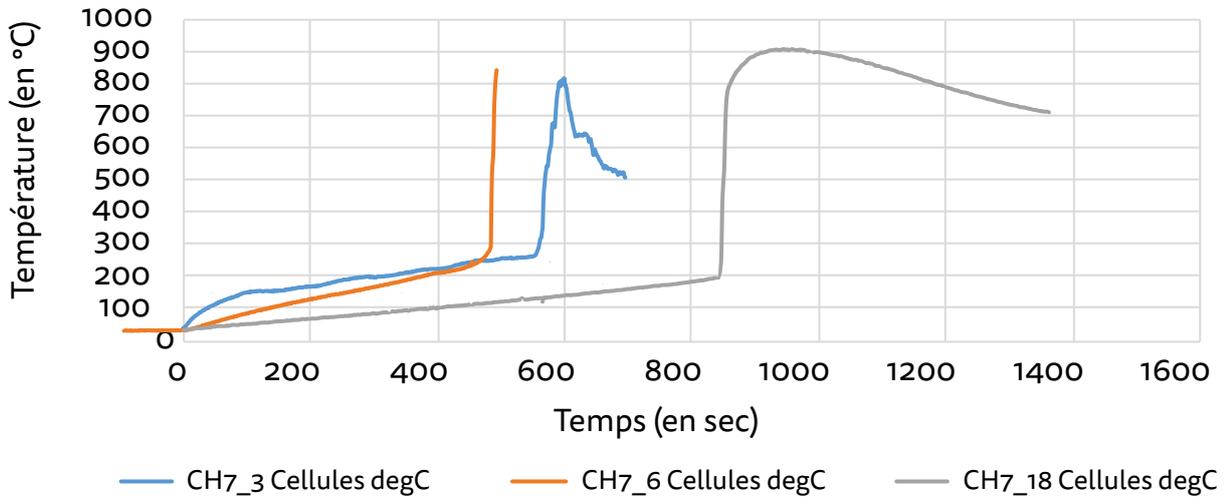
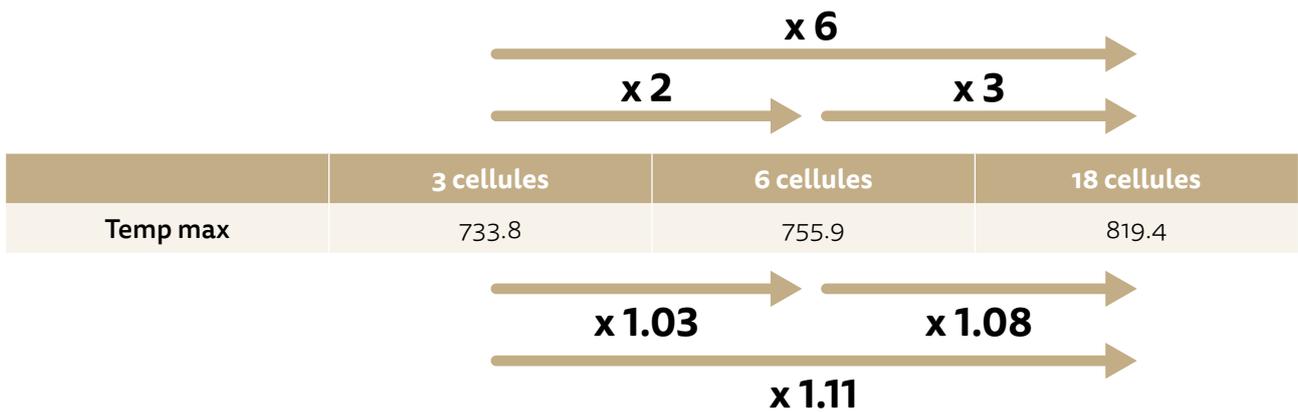


Figure 39 : évolution de la température mesurée au centre des cellules.



OBSERVATIONS

- On observe une casse du thermocouple du module à 6 cellules dû à la chaleur intense du phénomène.
- L'inertie thermique du module est clairement visible dans ce cas car la température baisse très lentement pour le module à 18 cellules.

Photos des cellules après essais

Les photos ci-dessous montrent le résultat des différents essais. On peut tout d'abord remarquer que les phénomènes sont assez similaires sur les trois tests. Sur les trois tests, nous observons l'ouverture d'une cellule avec l'éjection d'un bobino (feuilles de cuivre et d'aluminium composant la cellule), on distingue très clairement le cuivre sur les différentes photos, l'aluminium est moins visible, il est possible que celui-ci ait été consommé par la chaleur intense de la réaction. Sur toutes les photos, nous pouvons aussi observer des billes d'aluminium fondu sur les événements des bornes positives des cellules. Cela montre bien la chaleur intense de la réaction.

En effet, la température de fusion de l'aluminium se situe vers 660°C. On peut donc penser que les températures atteintes lors de la réaction sont au-delà de cette température de fusion.

Enfin, on peut aussi remarquer que tous les casings des cellules sont restés intègres. Nous n'avons pas observé de rupture de packaging ou d'explosion de ceux-ci. Les réactions observées ont toutes eu lieu sur les bornes positives (ce qui paraît normal du fait qu'il y a uniquement un événement sur la borne négative sur ce design de packaging). Les bornes négatives pour certaines bombées sont tout de même toutes restées fermées.



Comparaison de 2 chimies différentes

But de cet essai

Le but de cet essai est de montrer les différences de comportement de cellules Li-Ion de chimie différente face à un même type d'agression (agression thermique dans ce cas précis).

Pour mettre en évidence les différences de comportement nous avons choisi :

- 5 cellules avec une chimie LFP connue pour être très peu réactive et plutôt sécuritaire.
- 5 cellules avec une chimie NMC plus dense en énergie mais aussi beaucoup plus réactive.

Contexte de l'essai

Afin de pouvoir observer le maximum de réactivité toutes les cellules ont été préalablement chargées à 100% suivant le protocole défini par le fabricant.

Les cellules sont placées à l'entrée d'un caisson métallique dans lequel a été allumé un feu afin de simuler une agression thermique.

Les 2 essais permettant de comparer les réactions ont été réalisés à la suite afin de garantir le plus possible la même intensité d'agression.

En pratique le flux thermique est légèrement plus faible pour le deuxième essai.

Nous avons choisi de commencer par la cellule LFP car cette chimie étant moins réactive il faudra donc un flux thermique plus important pour atteindre l'emballage thermique.

Les événements de surpression des cellules sont placés en direction de la sortie du caisson.

Résultats des essais

Les 2 courbes suivantes montrent l'évolution des températures au cours d'une agression thermique.

Les deux courbes ci-contre nous présentent les différences de comportement face à une agression thermique sur des cellules Li-Ion de chimie différentes.

Au vu des différentes courbes nous comprenons très bien pourquoi la chimie type LFP est réputée très sécuritaire et peu réactive, en effet il est assez difficile de détecter l'emballage thermique du groupe de cellules. Cependant nous pouvons remarquer que vers 1700 secondes il y a une augmentation rapide de la température de 100°C à 200°C, se stabilisant par la suite autour de cette valeur. On peut donc considérer qu'à partir de ce moment il y a eu un emballage thermique. Du fait de la faible réactivité de la chimie il est difficile de montrer le phénomène d'emballage thermique d'autant plus que nous n'avons pas remarqué d'éjection de gaz ou de flammes lors de cette augmentation de la température.

Sur la deuxième courbe nous pouvons voir le même test réalisé sur un groupe de cellule NMC. Nous remarquons immédiatement une plus grande réactivité pour cette chimie (NMC), en effet le point d'emballage thermique est ici clairement visible avec une augmentation brutale de la température de 400°C en moins de 30 secondes. Le phénomène observé est très brutal avec des éjections de gaz chaud, des projections de matière en fusion, des flammes... de plus il n'y a aucun signe précurseur nous permettant d'anticiper la violence du phénomène. La chute de température observée juste après le phénomène est uniquement due à l'arrachement du thermocouple des cellules testées à cause de la violence du phénomène.

Enfin on pourrait croire que la chimie LFP est plus réactive que la chimie car comme nous l'avons dit précédemment nous avons observé un saut depuis 100°C ce qui est plus bas que l'emballage thermique est observé à partir de 200°C pour la chimie NMC, cependant comme nous l'avons présenté dans le premier paragraphe le foyer utilisé pour l'agression thermique était plus fort pour le premier essai et donc les cellules étant situées en bas du caisson celles-ci sont positionnées dans le flux d'apport d'air du foyer, cependant en regardant la mesure de la température ambiante située derrière les cellules, le rayonnement a été plus intense en fin d'essai pour les cellules LFP (cf courbes ci-contre).

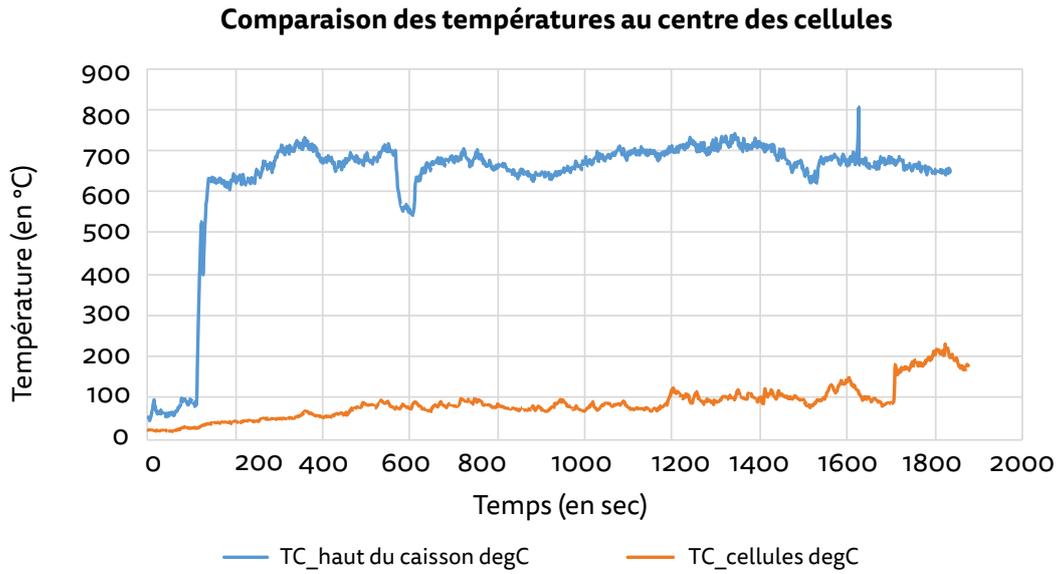


Figure 40 : Evolution de la température d'un groupe de cellule LFP soumis à une agression thermique

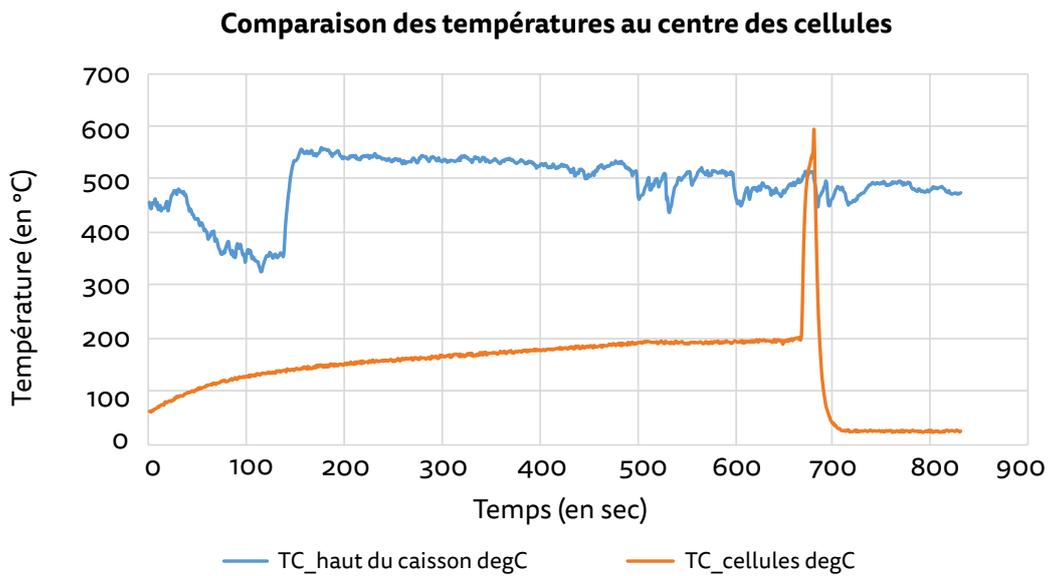


Figure 41 : Evolution de la température d'un groupe de cellule NMC soumis à une agression thermique

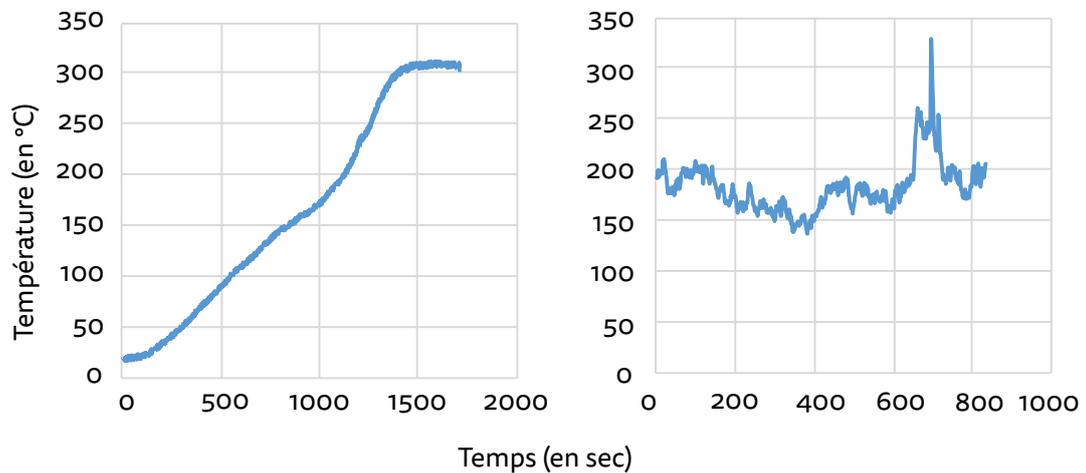


Figure 42 : Températures ambiantes mesurées à l'arrière des cellules.

Agression thermique sur un module 4s3p

But de cet essai

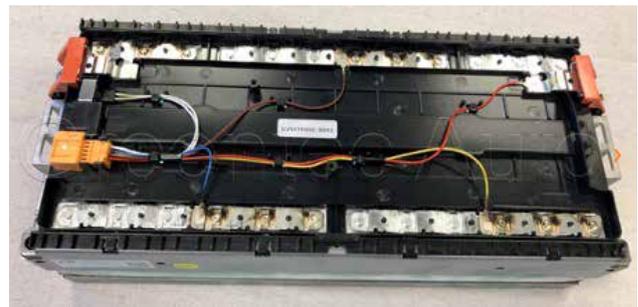
Le but de cet essai est de montrer le comportement d'un module dont les cellules sont connectées électriquement ensemble face à une agression thermique. N'ayant pas un module composé de cellule identique aux essais d'augmentation du facteur d'échelle, nous avons dans ce cas utilisé un module composé de

cellules prismatiques rigide. L'architecture des cellules au sein du module est la suivante. 3 cellules connectées en parallèle et 4 groupes de cellule assemblés en série, soit un total de 12 cellules (147mm x 90 mm x 25 mm, +/-700 grams chacune).



Figure 43 : photo d'une cellule utilisée dans l'assemblage du module.

De plus, toutes les cellules du module sont maintenues ensemble dans un casing métallique afin d'assurer une meilleure intégration au sein du pack batterie ainsi qu'un maintien en compression des cellules pour limiter le gonflement de celle-ci.



Contexte de l'essai

Pour cet essai nous avons décidé de sur-instrumenter le module afin d'observer les différences de température en fonction des zones agressées. De plus nous avons placé des thermocouples à différentes distances (1.5 m et 3 m) afin de connaître l'augmentation de température en fonction de la distance. Bien évidemment ces températures sont très fortement dépendantes des conditions extérieures (températures, vents...).

Dans cet essai, nous avons aussi accès aux bornes de puissance de connexion du module. Nous avons décidé de monitorer cette valeur afin de voir si cette information peut être utile pour anticiper les différents phénomènes d'emballement thermique violent.

Positionnement de l'instrumentation :

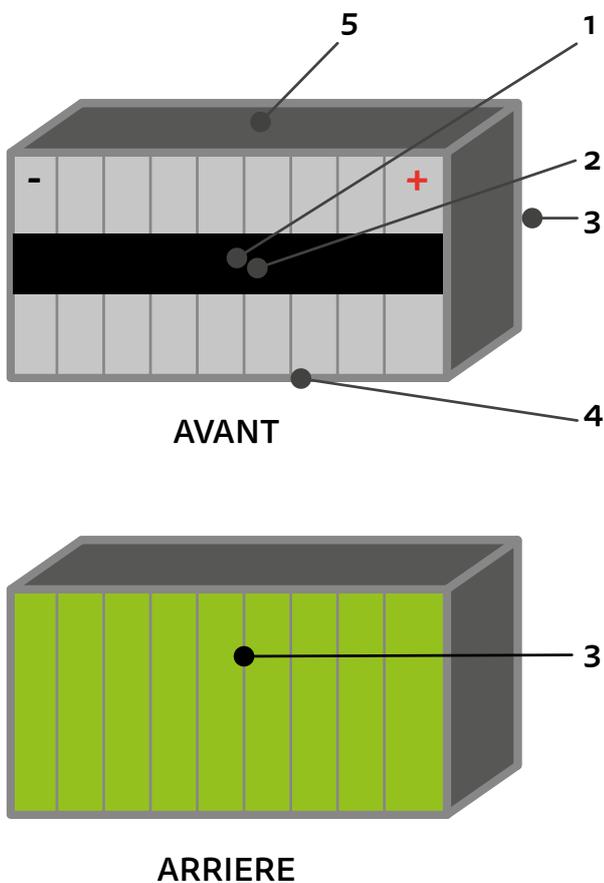
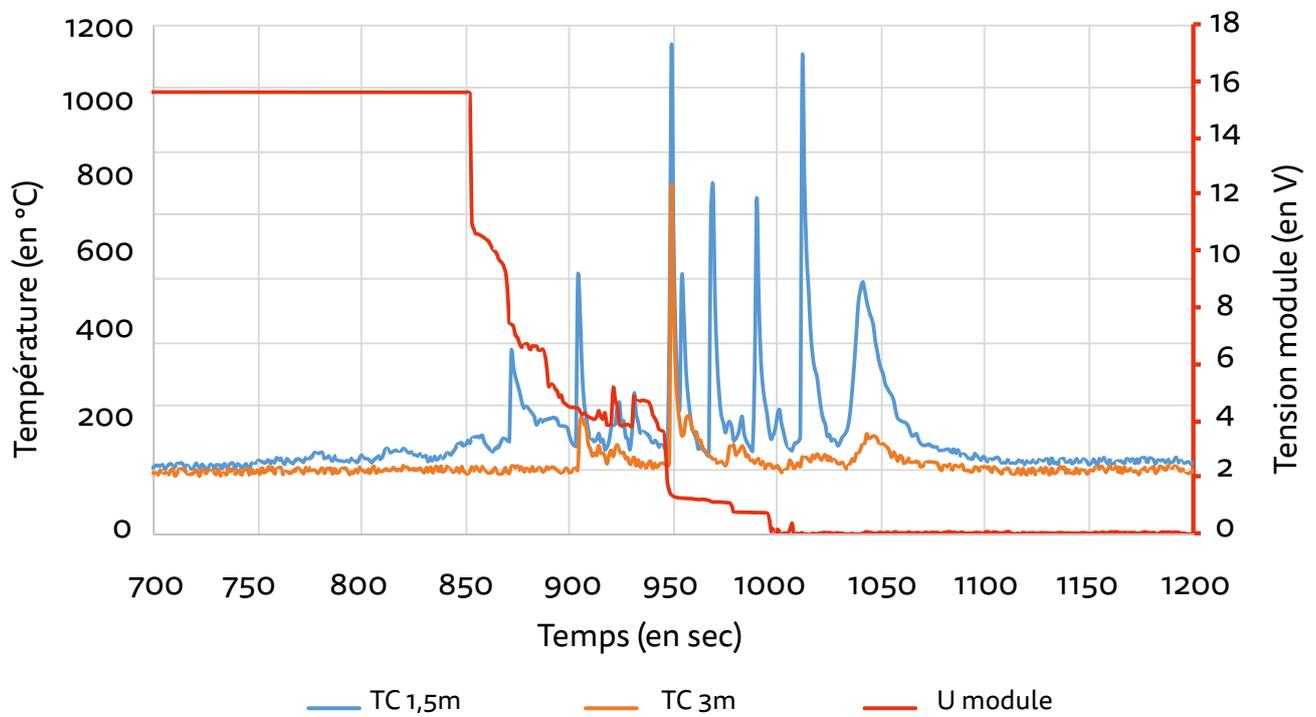
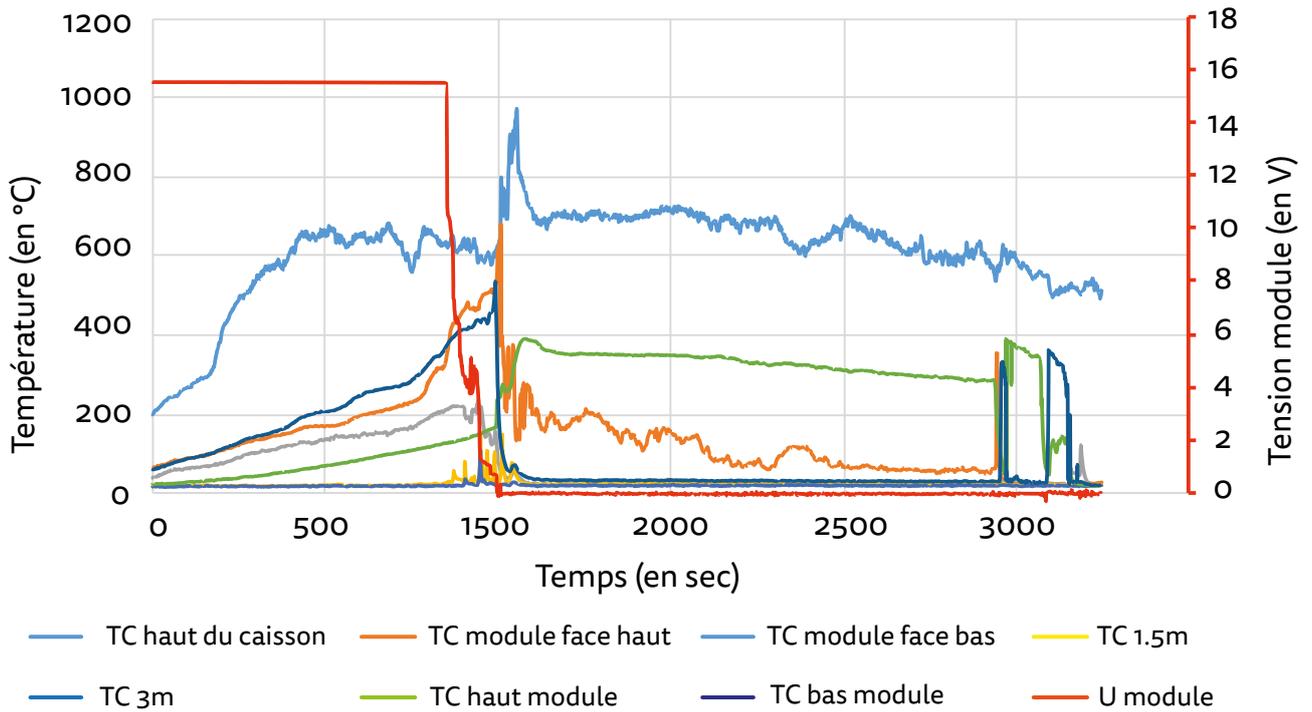


Figure 44 : photos du module lors de l'essai d'agression thermique.

- Mesure de tension du module
- Enregistrement des températures toutes les 500 ms :
 - 1 : milieu face avant,
 - 2 : milieu face avant,
 - 3 : face arrière,
 - 4 : dessous,
 - 5 : dessus
 - 6 : distance 1.5 m du module
 - 7 : distance 1.5 m du module

Résultats des essais



Les deux courbes ci-contre nous montrent l'évolution des températures durant l'essai ainsi que l'évolution de la tension du module (en rouge sur les deux graphiques avec l'axe des valeurs sur la droite). La deuxième courbe est un zoom temporel de la première courbe avec un focus sur les thermocouples positionnés à 1.5 et 3 m du module.

On remarque tout d'abord que le phénomène d'emballement thermique bien que brutal et violent dure environ 5 min entre la croissance de pente observée sur les températures et la décroissance de la température de la face supérieur du module.

On peut aussi remarquer que l'augmentation de la température est un très bon signe annonçant l'emballement thermique d'une ou plusieurs cellules et ce même sur les faces externes du module. En effet, on voit très bien l'augmentation plus rapide de la température à partir de 800s avant l'emballement thermique complet du module observé à 1000s.

Un autre signe annonçant l'emballement thermique d'une ou plusieurs cellules est observé sur la mesure

de tension. On peut voir que celle-ci chute par paliers successifs pour atteindre 0V. Ces différents paliers sont sûrement dûs à un court-circuit interne à la cellule faisant ainsi diminuer la tension globale du module. Ceux-ci proviennent de la fonte du séparateur qui met en contact l'électrode positive et négative de la cellule provoquant un court-circuit interne de celle-ci. L'énergie supplémentaire due au court-circuit accélère d'autant plus le phénomène d'emballement thermique de la cellule.

Sur la deuxième courbe, on peut voir les valeurs des températures mesurées à 1.5 et 3 m du module. On distingue très bien les ouvertures successives des différentes cellules du module. Chaque pic de température correspond à l'ouverture d'un événement de surpression d'une cellule avec projection de gaz chauds, de flammes et de matières en fusion (dans certains cas). A 1.5 m, la température maximale mesurée lors d'une ouverture d'un ou plusieurs événements est d'environ 150°C alors que sur cette même ouverture à 3 m, la température est de 100°C. De manière générale, à 3 m la température du phénomène est tout de même beaucoup plus faible (<50°C).

Photos des cellules après essais



Sur les photos ci-dessus, on voit bien que sous l'augmentation de pression à l'intérieur des cellule le casing de celles-ci s'est déformé. De plus, sur les photos du module, on distingue bien que le casing de celui-ci n'a pas supporté la chaleur et l'augmentation de pression de chaque cellule, il s'est complètement ouvert laissant les cellules se désolidariser les unes

des autres. Seuls les bus bar de connexion des cellules sont arrivés à les maintenir ensemble.

Sur la photo en bas à droite, nous pouvons voir une cellule prise après l'essai. On peut encore distinguer la gaine verte de protection qui n'a pas totalement brûlé ainsi que l'ouverture de l'évent de surpression (au centre de celle-ci).

Surcharge d'une cellule sans limitation de tension

But de cet essai

Le but de cet essai est de simuler une défaillance du chargeur et / ou du BMS de la batterie. En effet, dans un pack batterie, le BMS doit être capable de surveiller en permanence les tensions de toutes cellules afin de s'assurer qu'aucune d'entre elles ne dépasse le seuil de tension autorisé par le fabricant.

En temps normal, lorsqu'une tension cellule approche le seuil maximal autorisé, le BMS donne l'ordre au chargeur de diminuer le courant afin de ne pas dépasser cette tension. Si le chargeur ne répond pas à l'ordre du BMS, celui-ci peut, en dernier recours décider d'ouvrir le ou les contacteurs de puissance de la batterie afin d'éviter la surcharge de celle-ci.

Cependant, de nos jours sur de nombreux équipements de grande consommation (trottinettes, vélo...), le chargeur ne dispose d'aucune intelligence lui permettant de limiter le courant de charge. La fonction de protection est donc entièrement reportée sur le BMS de la batterie pilotant l'ouverture du circuit de charge lors du dépassement du seuil autorisé. En cas de défaillance de celui-ci, le chargeur continuera la charge de la batterie sans aucun pouvoir de coupure.

Contexte de l'essai

Les cellules actuelles au format 18650 intègre un dispositif de sécurité de type CID (Current Interrupt Device). Comme nous l'avons dit, le but de cet essai est de visualiser les effets d'une défaillance du BMS ou du chargeur, et non de caractériser un dispositif de sécurité interne. C'est pour cette raison que nous n'avons pas réalisé le test de surcharge sur le format 18650.

Positionnement de l'instrumentation :

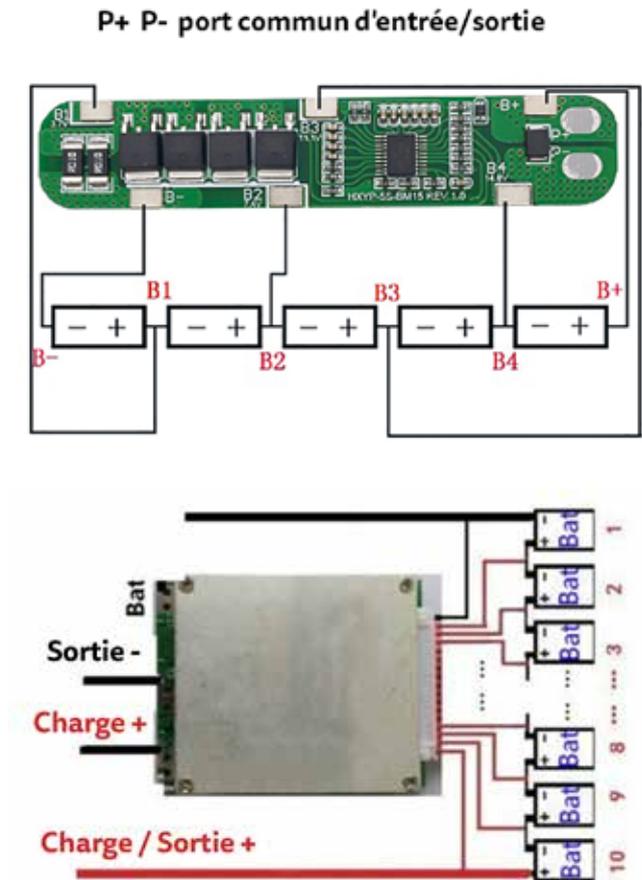
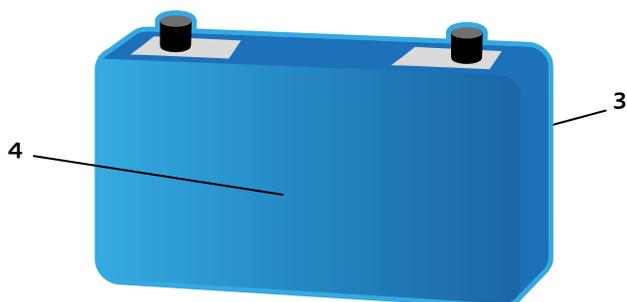


Figure 45 : exemple de BMS présent dans les produits de grande consommation.

De plus, nous n'étions pas en capacité d'assembler plusieurs cellules pour atteindre une énergie suffisante. Le choix s'est donc porté sur une cellule prismatique rigide de grande capacité (env 50A.h) ne disposant pas d'élément de sécurité. Enfin la chimie de celle-ci (LMO/G) est tout de même assez réactive.

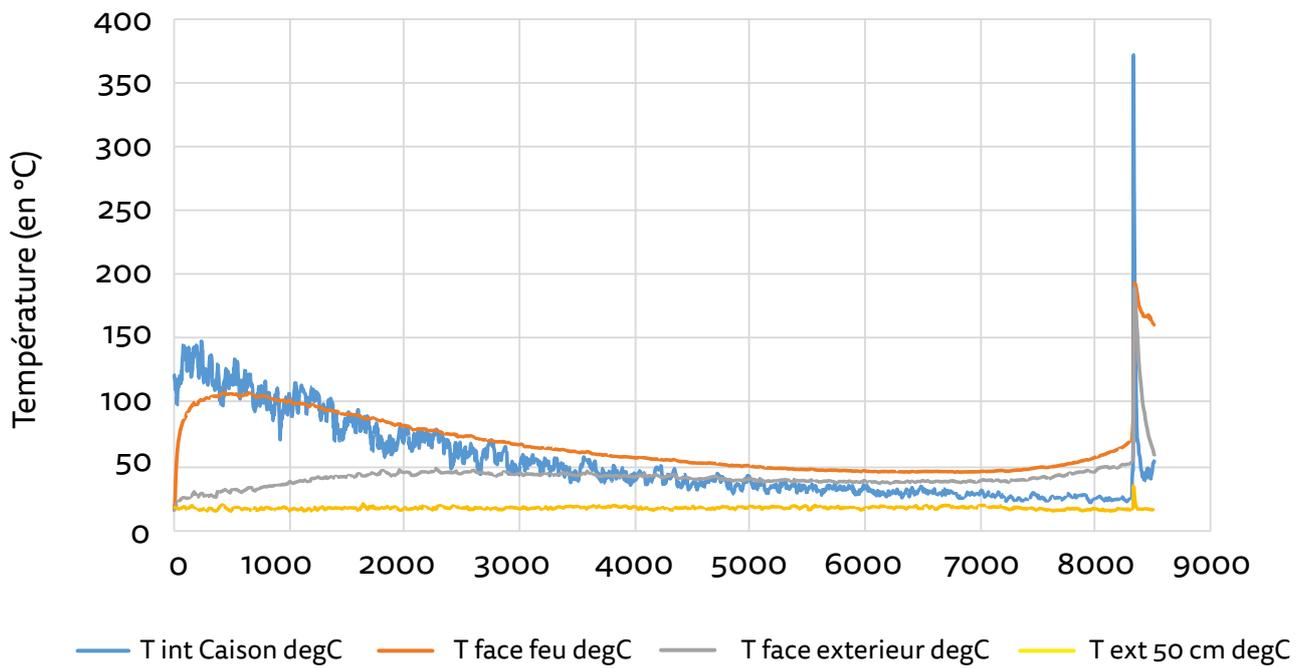
- charge cellule 30 A puis 38 A
- Enregistrement de températures toutes les 500 ms.
- 3 : arrière côté feu
- 4 : avant côté extérieur
- Mesure de tension

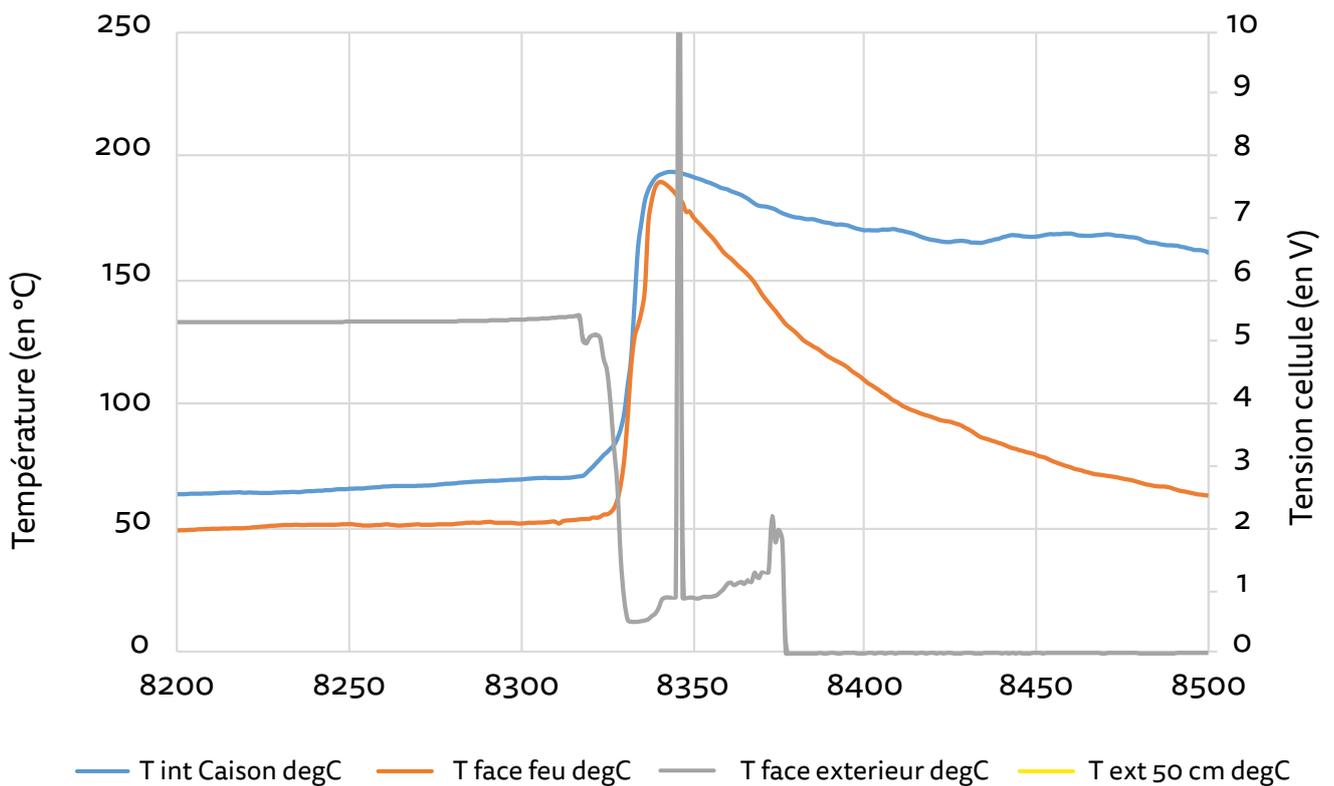
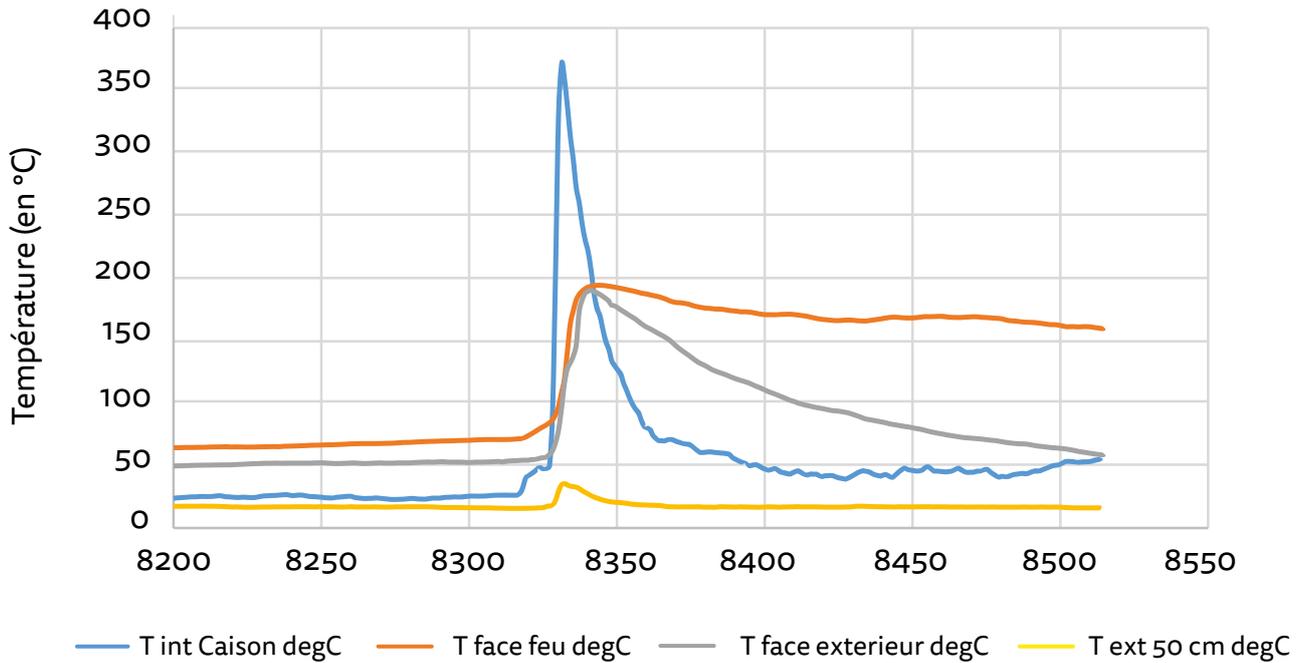
ESSAIS : CONDITIONS ET LIMITES



Figure 46: cellules utilisées pour le test de surcharge

Résultats des essais





Rapports d'analyses du VDIP

Les analyses chimiques des composés prélevés lors des essais (liquides et solides) sont décrit en détail dans les rapports du VDIP donnés en annexe de ce rapport.

Les résultats liés à la partie opérationnelle et plus particulièrement au traitement du risque par les moyens sapeur-pompier sont développés dans les chapitres 4 et 5.

4

ANALYSE SYSTÉMIQUE ET SITUATIONS ENVISAGEABLES





GÉNÉRALITÉ

L'analyse systémique des risques (ici MADS) permet d'appréhender tous les dysfonctionnements et leur impact possible sur les personnes, les biens ou l'environnement. Cette approche offre ainsi la possibilité d'identifier les outils permettant d'éliminer ou de limiter les risques.



ANALYSE « SYSTÉMIQUE » DU SYSTÈME DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉNERGIE

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

La compréhension de la problématique de l'analyse des risques impose l'usage d'une approche scientifique du danger. Il est proposé pour la suite de ce rapport de s'appuyer sur la Méthodologie d'Analyse des Dysfonctionnements des Systèmes (MADS) développée par le groupe de chercheurs de l'Université de Bordeaux, département Hygiène et Sécurité et d'une équipe d'ingénieurs du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA).

Le modèle proposé a pour objet d'appréhender tous les dysfonctionnements susceptibles de provoquer des effets non souhaités sur des personnes, des biens et sur l'environnement et ce par le prisme de tous les éléments d'un système et de leurs interactions dans un « univers de danger ».

S'appuyant sur la méthodologie d'analyse des dysfonctionnements des systèmes, la Méthode Organisée et Systémique d'Analyse des Risques (MOSAR) offre alors des outils pour analyser et neutraliser les risques techniques. Cette approche est basée sur le modèle de processus de danger qui permet la description méthodique de l'enchaînement des événements conduisant à une situation dangereuse.

Ce processus relie une « source de danger » au travers d'un certain nombre de « flux de danger » à une « cible ». Ces trois termes s'intègrent à l'intérieur d'un « champ de danger » pouvant influencer chacun d'entre eux.

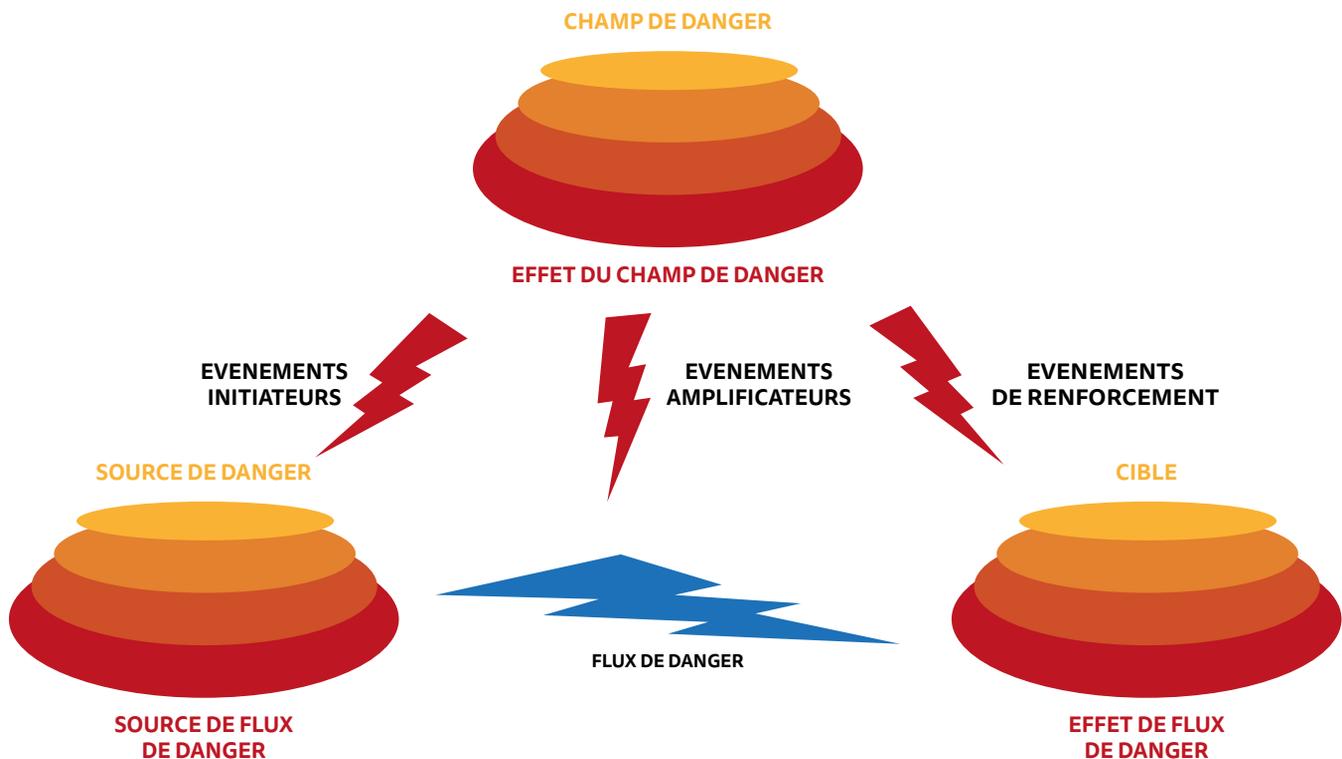


Figure 47: Univers de danger

Source de danger

L'origine du flux de danger est la « source de danger ». Elle se caractérise par l'évènement non-souhaité initial qui produit la situation de risque et génère le flux de danger.

Dans notre situation, la source de danger est clairement identifiée comme étant le système de stockage électrochimique de l'énergie dans son ensemble. Ce système se caractérise par :

- Un ensemble de cellules d'accumulateurs et batteries d'accumulateurs, composés d'électrodes baignant dans un électrolyte, emballés au sein de cellules,
- Un circuit électrique permettant la transmission de l'électricité,

- Un dispositif d'en-cloisonnement de taille et de conception variable (boîtier, caisson, container, etc.) permettant de protéger l'ensemble des agressions extérieures.

Il convient de se rapporter à la page 31 et la page 37 du présent rapport pour détailler de manière plus précise les différentes technologies et conceptions qui pourraient être rencontrées.

Flux de danger

Les « flux de danger » sont directement issus de la source de danger et se définissent par les différents types de dommages à prendre en considération dans le champ de danger.

Les données exploitées dans cette analyse sont extraites des résultats des essais menés lors des différentes campagnes du GT.

On distingue trois grandes catégories de flux :

- Des flux de matière (liquide, solide, gaz, etc.)
- Des flux d'énergie (thermique, cinétique, électrique, etc.)
- Et des flux d'information (bruit, odeur, couleur, etc.)

La caractérisation des risques abordée dans la partie 2 du présent rapport ainsi que les différentes campagnes d'essais menées lors de l'étude mettent en évidence cinq principaux flux de danger :

- ① Le flux thermique,
- ② Le flux de pression explosif,
- ③ Le flux toxique,
- ④ Le flux électrique,
- ⑤ Le flux mécanique.

① Le flux thermique

Il correspond à la quantité de chaleur dégagée par unité de temps et par unité de surface et responsable des trois modes de propagation d'un incendie : la conduction, la convection et le rayonnement.

Ce flux directement mesurable lors d'un incendie peut également se manifester de manière indirecte et/ou retardée au travers de l'inflammabilité des fumées. L'inflammabilité des fumées chaudes et froides issues d'un feu de système de stockage électrochimique de l'énergie a pu être mise en évidence lors de nos campagnes d'essais. De plus, des mesures de températures ont été faites devant un module (1kWh) de cellules prismatiques confrontées à un incendie. Les points de mesure étaient disposés face aux événements des cellules et à une distance de 1,5m et 3m. Il est intéressant de constater que la température à 3m dépasse les 100°C. Chaque pic de température est lié à l'ouverture d'un événement d'une cellule du pack (voir figure 49).

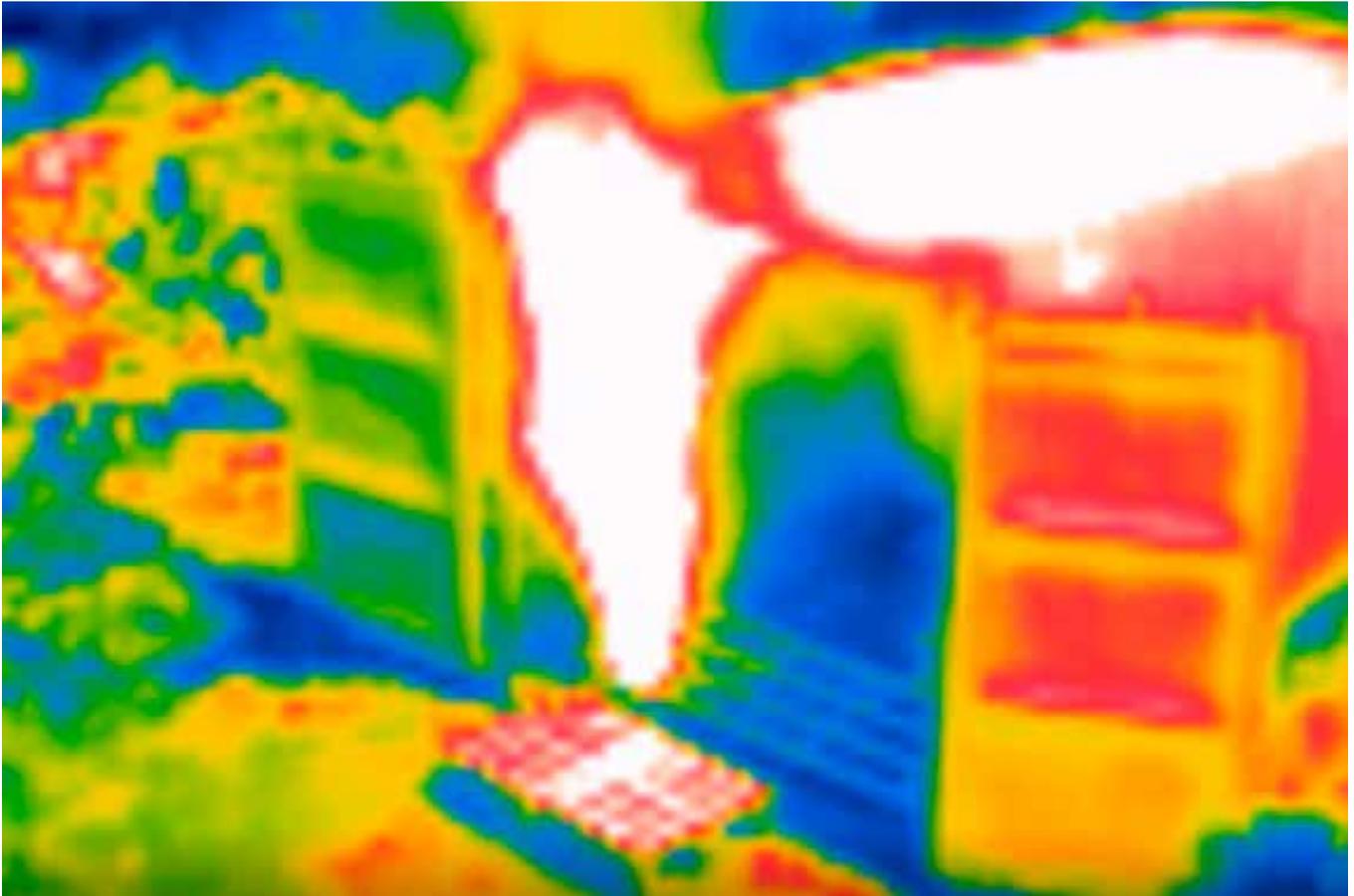


Figure 48 : Flux thermique observé lors de la surcharge d'un stockeur de 200Wh.

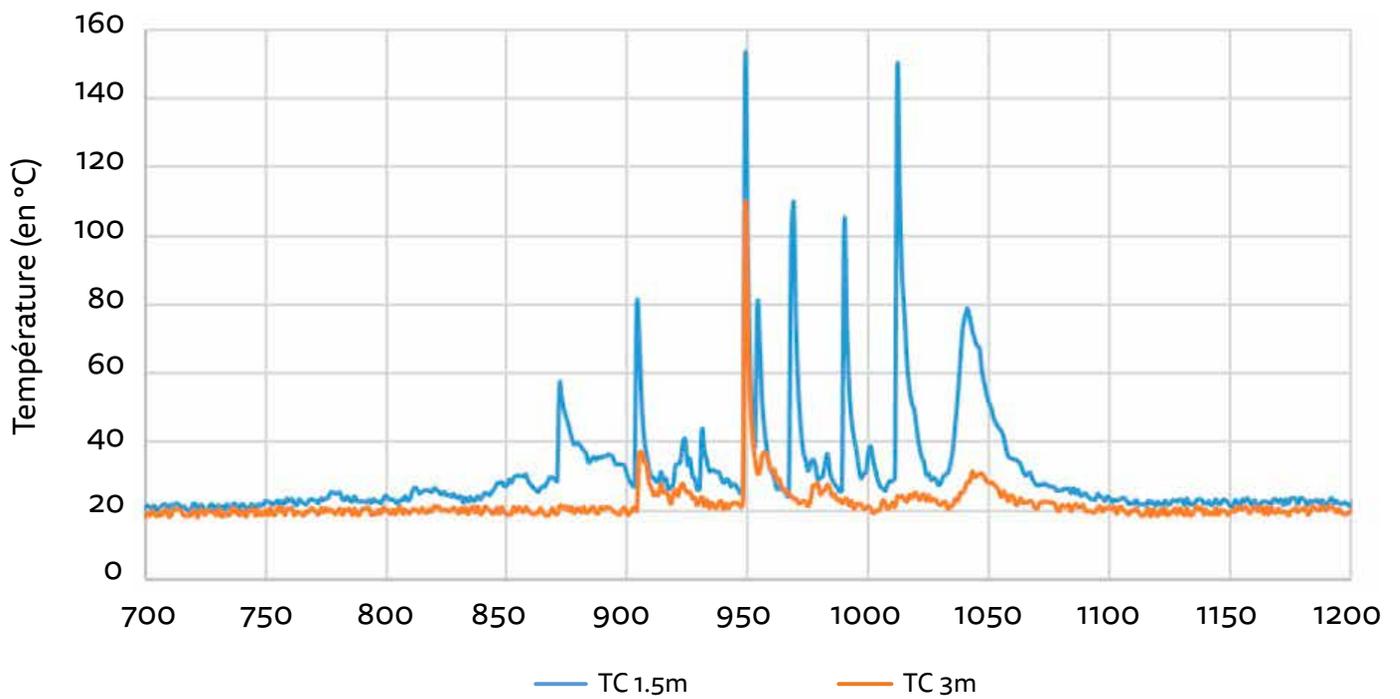


Figure 49 : Mesures de température à 1,5m et 3m du feu de batterie.

⊗ Le flux de pression explosif

Il correspond à l'émission d'une onde de pression (provoquée par une forte production de gaz) associée à des flux divers de matière (missiles en particulier) et ou d'énergie (thermique par ex.).

Ce flux, nécessitant des conditions particulières, peut notamment résulter de l'émission d'hydrogène (qu'il n'a pas été possible de mesurer lors de nos essais cf. conditions extérieures et dispersion H₂ en annexe dans le compte-rendu du VDIP) mais aussi de phénomènes « traditionnels » de réaction des fumées en milieu confiné ou semi-confiné. Lors de nos campagnes d'essais, une inflammation brutale des gaz et fumées d'incendie générant une onde de pression a pu être constatée. Ce phénomène s'est produit lors de la surcharge de 4 cellules prismatiques NMC de 75Ah (LEV75), soit 1kWh, dans un caisson maritime de 6 m de long dont les portes étaient fermées et partiellement verrouillées. L'onde de pression générée a été suffisante pour ouvrir les portes du caisson. Malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible de reproduire les conditions de réalisation d'une nouvelle explosion de ce type. Par contre, il a été observé à de nombreuses reprises lors d'un emballement thermique sans flamme, l'émission de fumées blanches, grasses et froides. Ces fumées se sont révélées très inflammables et le retour d'expérience en Arizona (BARPI n°54822) prouve, qu'en quantité importante, elles peuvent revêtir un caractère explosif lorsque le mélange avec l'oxygène de l'air est optimal.

⊗ Le flux toxique

L'objectif de la campagne d'essai menée au sein du groupe de travail Systèmes de Stockage Electrochimiques de l'Energie a été l'évaluation de la toxicité émanant d'un feu de batterie Li-ion. Au cours des différents essais, trois types d'émissions/fumées distinctes ont été mis en évidence lors des différents brûlages. Leur toxicité a été comparée à celle des fumées d'un incendie traditionnel (hors présence de matières dangereuses). Les mesures ont été réalisées en continu dans les fumées avec des cellules électrochimiques et catalytiques. Des prélèvements ponctuels pour les analyses par TD-GC-MS et infrarouge gaz ont également été réalisés.

Fumées de combustion d'une batterie prise dans un incendie :

Le 1^{er} type de fumée est lié à la combustion de la batterie lorsque qu'elle est prise dans un incendie ou soumise

à un flux thermique. Les fumées ont été évaluées hors phases d'expulsion de gaz de la batterie. Ces fumées de combustion présentent les caractéristiques classiques des fumées de feu. Aucune toxicité particulière autre que celle habituellement présente dans des fumées d'incendie n'a été détectée.

Fumées de combustion avec présence de gaz expulsés par la batterie :

Le 2^{ème} type de fumées est la combinaison des fumées de combustion et des rejets de gaz/particules par un événement ou une ouverture de la cellule électrochimique.

Lors de ces rejets, on retrouve essentiellement les carbonates issus de l'électrolyte ou leurs produits de dégradation. Ces carbonates, propulsés sous pression, ne suivent pas l'aérodynamique des fumées chaudes et sont expulsés dans l'axe de l'ouverture. Ces rejets peuvent s'enflammer et créer des torchères de quelques mètres.

En plus des carbonates et des gaz de combustion (CO et CO₂), du SO₂ a également été détecté dans les fumées.

La présence de dihydrogène dans ces rejets est également fortement probable mais n'entraîne aucun danger supplémentaire.

Enfin des concentrations de fluorure d'hydrogène (HF) ont été également détectées lors de certains essais. A la vue du nombre d'essais réalisés et des mesures de toxicité réalisées, l'émission d'acide fluorhydrique apparaît comme un phénomène aléatoire.

Les autres concentrations de gaz détectées sont négligeables et n'entraînent aucun risque supplémentaire.

A l'air libre, hormis les carbonates, les différents gaz toxiques suivent l'aérodynamique des fumées d'incendie et se trouvent rapidement dilués. Ces gaz sont émis de manière très ponctuelle, uniquement lors des phases d'ouverture des événements des cellules sous pression. Ils n'apportent donc aucune toxicité particulière.

Le fluorure d'hydrogène (HF) a quant à lui été détecté de manière très aléatoire (moins d'un quart des essais) et à faible concentration sur les essais de brûlage de petits systèmes de stockage. Sur des batteries de plus grande capacité (40 kWh) et en milieu fermé (dans un volume de 20m³), la présence d'au moins 30 ppm de fluorure d'hydrogène a pu être détectée. Ces concentrations seront vite réduites dès ventilation du milieu. Par conséquent, le port d'une protection respiratoire au même titre que lors de toute exposition aux fumées reste indispensable.

ESSAIS SUR CELLULES LFP	HF/HCl	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	HCN	Cl ₂	NO ₂
Min (ppm)	0	7	0	0	0.5	0	0
Moyenne (ppm)	0	11	1	0	09	1.7	0
Max (ppm)	0	15	3	0	1.3	3	0
Nbre de fois mesurées	0	3	1	0	2	2	0
Nbre d'essais	3	3	3	3	2	3	3

Tableau 4 : Essais sur cellules LFP – rapport d'analyse sur l'étude de la toxicité des fumées de feux de batterie Li-ion (VDIP zone Sud-Est)

ESSAIS SUR CELLULES NMC	HF/HCl	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	HCN	Cl ₂	CO	NO ₂
Min (ppm)	0	0	0	1.8	0	0.7	115	0.5
Moyenne (ppm)	2.1	0	9	45	0	2.9	1200	1.4
Max (ppm)	3.8	20	22	100	30	10.8	1400	5
Nbre de fois mesurées	1	1	5	6	4	3	6	6
Nbre d'essais	6	6	9	6	8	3	6	6

Tableau 5 : Essais sur cellules NMC – rapport d'analyse sur l'étude de la toxicité des fumées de feux de batterie Li-ion (VDIP zone Sud-Est)

ESSAIS SUR PACK LI-ION 900W	HF/HCl	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	HCN	Cl ₂	CO	NO ₂
Min (ppm)	0	0	0	0.8	0	0	0	0
Moyenne (ppm)	5.5	2.2	0.6	5	0.1	3	140	1.5
Max (ppm)	26.6	5	4	8.1	0	4.2	226	3.5
Nbre de fois mesurées	2	3	1	6	0	3	4	3
Nbre d'essais	5	6	6	6	5	4	5	6

Tableau 6 : Essais sur pack Li-ion 900 Wh – rapport d'analyse sur l'étude de la toxicité des fumées de feux de batterie Li-ion (VDIP zone Sud-Est)

Expulsion de gaz lors de la montée en pression (d'une batterie) – hors incendie :

Le 3^{ème} et dernier type de fumées correspond à l'expulsion de gaz par l'événement lors d'un emballement de la cellule (absence de combustion). Ces fumées se caractérisent par une forte densité (fumées se déplaçant au ras du sol), une couleur blanche et sont composées essentiellement d'électrolyte (Carbonate de di-méthylène, Carbonate d'éthylène, Carbonate de di-éthylène) et de dioxyde de carbone. Ces fumées peuvent avoir un caractère irritant. Elles peuvent également s'enflammer au contact d'une source.

Projections de matières lors des phases de rejet :

Des projections d'aérosols/matières (solides ou liquides) ont également pu être observées et analysées lors de

la phase de rupture de l'événement. Les campagnes d'essais ont permis de mettre en évidence dans ces aérosols, la présence d'ions phosphate ($\text{PO}_4^{3-} > 100 \text{ mg/L}$) et sulfate ($\text{SO}_4^{2-} > 400 \text{ mg/L}$). Le pH très acide (pH = 1) laisse supposer la présence des formes acides de ces ions, c'est-à-dire, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique.

La présence d'éléments imbrûlés ou partiellement brûlés tels que les composants de l'électrolyte ont également été mis en évidence pendant les essais dans les projections d'aérosols lors de l'ouverture de la cellule. Il s'agit essentiellement des éléments tels que les solvants de l'électrolyte (carbonates : Ethylene carbonate (EC) CAS-No. 96-49-1, Carbonate de diméthyle (DMC), Ethyl Méthyl carbonate (EMC), etc.) contenant du sel LiPF_6 (Lithium hexafluorophosphate CAS-No. 21324-40-3).

SYNTHÈSE

En conclusion sur le **flux toxique**, les campagnes d'essais réalisées par le groupe de travail sur les Systèmes de Stockage Electrochimiques de l'Energie permettent de mettre en évidence deux paramètres qui vont influencer sur une éventuelle toxicité particulière des fumées amenée par les batteries :

- La taille/puissance des batteries
- Le type de milieu : confiné ou à l'air libre

À l'air libre, les batteries de quelques centaines de watts à quelques dizaines de kW n'apporteront pas de toxicité particulière par rapport aux fumées de combustion de l'incendie. Celles-ci seront enrichies, à chaque rupture de cellules, avec les dégagements suivants :

- De l'électrolyte sous de forme de gaz et d'aérosol
- De CO et de CO₂
- D'un probable dégagement de SO₂
- De dégagements aléatoires et non systématiques d'acide fluorhydrique à des concentrations modérées

Hors combustion ou à des températures d'ignition faibles, les fumées de couleur blanche issues de l'ouverture d'un événement ou de la rupture d'une batterie peuvent avoir un caractère irritant, lié aux carbonates.

Pour les feux contenant des packs batteries de plusieurs MW, et compte tenu du nombre important de cellules, il conviendra de mettre en place des circuits de mesures pour évaluer la toxicité des fumées afin de protéger les populations.

En milieu confiné, l'accumulation des gaz rejetés pourra entraîner une toxicité particulière. Celle-ci sera négligeable pour des batteries de quelques Watts à kW mais pourra être importante pour des batteries de forte puissance.

L'utilisation de protection respiratoire systématique lors de la progression pour les sapeurs-pompiers et l'humidification du milieu permettra de limiter ces risques.



Figure 50 : Fumées blanches froides lors de l'étouffement d'un pack de cellules NMC de



Figure 51 : Inflammation des fumées blanches sur pack NMC de 500Wh.

④ Le flux électrique

Ce flux se mesure par la présence d'un courant résiduel (exprimé en mA) devant être considéré comme permanent et possible dans toutes les situations à compter du moment où une perte d'isolation électrique est constatée. L'indicateur de ce flux est la tension résiduelle en tous points du pack de batterie.

Ce flux a été vérifié sur plusieurs essais et en particulier sur un stockeur NMC de 40kWh en cours de brûlage.

⑤ Le flux mécanique

Il a pu être mis en évidence au travers des projections d'éléments métalliques solides et ou liquides et par des effets missiles de deux types : le 1^{er} étant lié à la projection de cellules (projetées à une trentaine de mètre du foyer initial par un effet missile en phase autonome de propulsion à trajectoire aléatoire) et le 2nd étant lié à la fragmentation des enveloppes des stockeurs. Par ailleurs, des projections de métal en fusion ont été régulièrement observées :



Figure 52 : Projection d'éléments métalliques solides observés lors du brûlage d'un stockeur de 30Wh

Cible

La partie sur laquelle agit le flux de danger est le système « cible ». Représentent des cibles :

- Les personnes exposées au flux de danger (propriétaires, exploitants, employés, simples témoins, etc.),
- Les biens (installations fixes ou mobiles, bâtiments, structures, habitations, animaux, etc.),
- L'environnement (milieu naturel, écosystème, etc.).

Il convient également d'envisager la cible comme une éventuelle nouvelle source de danger. C'est notamment le cas dans les situations d'effets dominos lorsqu'une séquence d'événements interdépendants est susceptible de produire en chaîne des dommages importants voire catastrophiques (le plus souvent dans une installation industrielle et son environnement).

Evénements initiateurs

Comme leur nom l'indique, constituent des « événements initiateurs », les situations pouvant être à l'origine d'un champ de danger pouvant entraîner le déséquilibre d'une source de danger. Ces événements initiateurs ont déjà été identifiés puisque la normalisation spécifique aux produits de stockages électrochimiques les reprend dans le cadre des essais abusifs.

Il est notamment possible de distinguer :

- L'écrasement,
- La surcharge,
- Le poinçonnement
- Le court-circuit,
- L'exposition au rayonnement thermique,
- L'exposition aux flammes,
- La conduction thermique.

La totalité de ces événements initiateurs a pu être employée lors des campagnes d'essais pour générer l'emballement des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie (cf. chapitre 3. du présent rapport). Le plus reproductible restait néanmoins l'écrasement à l'aide d'une boule métallique lâchée dans un tube de 25m de hauteur sur la batterie à tester.

Il est à noter que pour l'ensemble des événements initiateurs ci-dessus et dans le cas de technologies NMC dont l'état de charge était supérieur à 50%, la réaction de la batterie a été un emballement thermique avec une occurrence de 100%. Pour des états de charge plus faibles, la réaction d'emballement thermique était présente mais moins énergétique (moins violente).

Une synthèse schématique est présentée dans la figure ci-dessous :

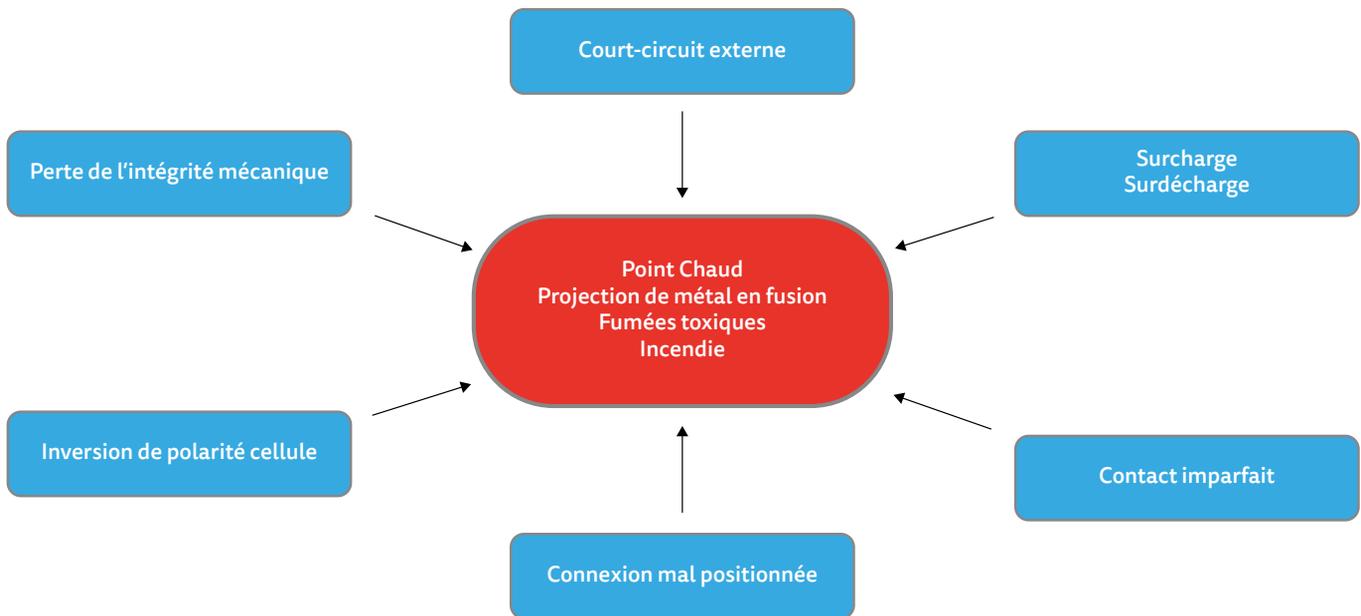


Figure 53 : Evènements initiateurs

Evénements amplificateurs

Ayant un impact direct d'aggravation des effets des flux de danger, il a été possible, lors de la campagne d'essais, de mettre en évidence deux grandes familles d'« événement amplificateurs » :

- **Le degré de confinement** constitue un événement amplificateur dans le sens où l'emballement ou l'incendie d'un stockeur électrochimique à l'intérieur d'une enceinte amenant un confinement ou un semi-confinement est de nature à renforcer les flux thermiques voire de générer un flux de pression explosif. Les fumées noires chargées de suie aggravent le risque de

propagation par leur température pouvant être particulièrement élevée. De plus, les conditions aérauliques autour du foyer sont un aspect à prendre en compte et à observer. Enfin, le confinement amplifie la toxicité des fumées en ayant pour effet de concentrer les toxiques.

- **L'état de charge des batteries** a permis d'établir un lien direct avec les effets observés. En particulier, il a été clairement mis en évidence que plus un système de stockage électrochimique de l'énergie était chargé, plus les effets thermiques et mécaniques (projection d'éléments métalliques) étaient importants.

Evénements de renforcement

Les « événements de renforcement » se caractérisent par des événements de nature à aggraver les effets des flux de danger sur les cibles.

Ces effets peuvent être de plusieurs ordres comme par exemple la présence importante de population à proximité (ou la difficulté à réaliser son évacuation), la présence

d'ouvrages, de locaux à risques particuliers, de structures industrielles ou bâtementaires ou encore de sites naturels sensibles (rivières, zones protégées). L'incapacité à déplacer les batteries ou les écarter des cibles constitue également un axe d'attention dans le renforcement des effets sur les cibles.

DIFFÉRENTES SITUATIONS ENVISAGEABLES

Evolutions prévisibles du sinistre

L'« Evolution Prévisible du Sinistre » (EPS) s'entend comme la situation pouvant être rencontrée en partant du postulat qu'aucune action n'est entreprise pour la juguler. Il s'agit donc des étapes successives d'un sinistre en évolution libre permettant d'établir les vulnérabilités. En l'occurrence, l'analyse de la phénoménologie peut permettre d'identifier trois évolutions prévisibles du sinistre.

La première évolution prévisible du sinistre se caractérise par l'emballement thermique d'une cellule et l'élévation de la température au sein du stockeur. Dans cette phase, le sinistre pourra se composer d'une ou plusieurs cellules de batterie (source) pouvant aller de quelques grammes à quelques kg. Les précurseurs sont ceux déjà identifiés comme susceptibles de générer un emballement de cellule, à savoir une agression mécanique, électrique ou thermique. L'élévation de température (flux) au sein de la cellule pourra être de nature à propager un éventuel incendie aux autres cellules voisines (cibles) et le cas échéant à générer un phénomène d'emballement en cascade.

Chronologiquement l'évolution suivante se décrit par la propagation aux cellules voisines et l'embrasement généralisé et incontrôlable de tout le stockeur. Le stockeur électrochimique (source) d'une masse variable (quelques centaines de kg à quelques tonnes) produira les flux décrits au chapitre 4.1.3 sur les personnes, structures et bâtiments à proximité (cibles). Les conséquences de cet emballement et du flux thermique conséquent associé seront l'aggravation des risques de propagation et les difficultés à contraindre les phénomènes.

La dernière évolution prévisible du sinistre se traduit par l'apparition de phénomènes violents et/ou pouvant être retardés. Les flux mécaniques pourront générer des projections de matières et d'électrolyte. Si le rapport direct entre la taille du stockeur et les effets thermiques existe, il n'a néanmoins pas été constaté de relation évidente avec les réactions violentes et les phénomènes d'explosion. En effet, les essais de brûlage réalisés sur des stockeurs de 30-40 kWh n'ont pas généré de phénomènes mécaniques plus violents que sur des stockeurs de 4 kWh. Ceci s'explique notamment par le fait que l'emballement des cellules ne se réalise pas simultanément et qu'une certaine latence est nécessaire pour transmettre la chaleur d'une cellule à l'autre. L'effet cumulatif en terme de projections ou de réactions violentes n'a donc jamais été démontré lors de nos essais. En revanche, l'effet cumulatif en milieu confiné existe pour ce qui concerne le flux toxique. D'après le retour d'expérience en Arizona (BARPI n°54822) et les observations faites lors des essais, il est aussi possible d'observer un effet cumulatif sur les fumées blanches émises sous atmosphère inerte ou pauvre en oxygène. Cet effet dépendra de la durée durant laquelle la batterie sera restée sous atmosphère inerte et donc du nombre de cellules qui auront vaporisé leur électrolyte par emballement thermique.

Événements non-souhaités

Un événement non-souhaité est un événement indépendant et extérieur de l'évolution prévisible et naturelle du sinistre et qui pourra en affecter son évolution.

La campagne d'essais a permis de mettre en évidence deux types d'événements non-souhaités.

En premier lieu, la réalisation d'essais de surcharge et de brûlages en milieu ouvert, en milieu semi-confiné et en milieu confiné a mis en évidence le rôle des fumées dans l'apparition de phénomènes explosifs. L'accumulation de fumées (source) dans un système ne permettant pas leur évacuation a un impact sur la probabilité de survenue de phénomènes explosifs (flux). Un essai de surcharge, sans feu donc, d'une batterie de 1kWh dans un caisson maritime de 6m fermé, a abouti à un phénomène assimilable à une inflammation des gaz issus d'un incendie (fire gas ignition, combustion de gaz inflammables) avec pour conséquence une onde de surpression. Si le flux thermique associé à cet embrasement a pu être contenu au caisson (cible) où se

trouvait la batterie, l'onde de surpression a naturellement pris le chemin des ouvrants et a pu être ressentie par les intervenants (cibles) situés à proximité.

La survenue de ce phénomène est aléatoire et confirme l'importance de la maîtrise des flux aérauliques pendant toute la durée du sinistre. Les signes annonciateurs de ce type de phénomène sont très différents de ceux rencontrés sur des incendies traditionnels dont l'enveloppe est semi-ouverte ou confinée (ie. Phénomène d'explosion de fumée ou backdraft). En effet, étant donné que c'est le dégagement intense de fumée lié à la surcharge qui a généré cet embrasement de fumées, il n'est pas possible d'anticiper ce phénomène. Le seul moyen de l'anticiper serait d'avoir accès aux données du chargeur de batterie ou du BMS.





Figure 54 : Explosion de fumées lors d'une surcharge de 4 cellules LEV75 dans un caisson maritime de 6 mètres

Par ailleurs, une variante de ce phénomène a été mise en avant lors des essais et concerne l'action d'inertage de la réaction d'emballement thermique. Cette action, à priori permettant de stopper la propagation de l'incendie généré par l'emballement thermique des cellules de la batterie, amène à ne pas brûler les gaz émis lors du venting des cellules suite à la surpression encaissée durant l'emballement thermique. Ces gaz imbrulés, de l'électrolyte vaporisée, se trouvent être très inflammables. Ils sont difficiles à reconnaître car se comportent comme un brouillard de couleur blanche, dense et froid, se répandant au sol. L'inflammation de ces gaz peut mener, comme ça a été le cas à petite échelle lors des essais, à causer une onde de pression explosive puissante. Ce phénomène est reproductible quasiment systématiquement avec chaque type d'inertage testé.

Le deuxième type d'événement non-souhaité pourrait se caractériser par l'incapacité à refroidir efficacement

le stockeur du fait de son inaccessibilité ou de son enveloppe protectrice (armoire, carénage, etc.). Dans la quasi-totalité des situations, le système de stockage va être enfermé dans une structure protectrice des agressions extérieures (météo, chocs) rendant difficile la projection d'eau même lorsque celle-ci est apportée dans des quantités importantes ou de manière pulvérisée (cloche d'eau). Cette problématique est de nature à produire des situations de ré-inflammation des gaz de pyrolyse ou des fumées, d'atténuer les effets du refroidissement et donc de régénérer de nouveaux risques d'emballement sur les cellules non-touchées. Dans ce cas, le packaging de la batterie, qui pourrait être un avantage car contenant le phénomène redouté, devient un handicap car il ne permet pas un refroidissement efficace du stockeur et cela même avec des quantités d'eau importantes. De plus, la température du cœur de la batterie étant encore très élevée, l'emballement thermique est de nouveau observable avec le retour des risques mentionnés précédemment.

Le tableau ci-après synthétise les différentes évolutions qu'il sera possible de rencontrer après l'agression mécanique, électrique ou thermique d'une cellule d'un stockeur électrochimique de l'énergie et propose deux types d'événements non-souhaités :

TABLEAU DES ÉVOLUTIONS POSSIBLES					
	Evolutions prévisibles du sinistre			Evénements non souhaités	
	EPS 1 : Emballage thermique d'une cellule et élévation de la température au sein du stockeur	EPS 2 : Propagation aux cellules voisines et embrasement généralisé de tout le stockeur	EPS 3 : Phénomènes violents et/ou pouvant être retardés	ENS 1 : Phénomènes explosifs du fait du confinement des fumées	ENS 2 : Incapacité à réaliser le refroidissement ou l'extinction
Composantes du sinistre					
Source	Cellule d'un stockeur	Stockeur électrochimique	Stockeur électrochimique	Accumulation de fumées d'incendie	Stockeur électrochimique inaccessible ou caréné
Flux	Thermique (chaleur)	Thermique / Toxique / Explosif / Electrique / Mécanique	Explosif / Electrique	Explosif	Thermique / Rayonnement
Cibles	Cellules voisines	Personnes / Structure / Bâtiment	Equipes d'intervention	Personnes / Structure / Bâtiments	Personnes / Structure / Bâtiment
Survenue de l'événement					
Précurseurs	Aggression mécanique, électrique ou thermique	Emballage thermique d'une ou plusieurs cellules	Tension résiduelle / Emballage différé	Milieu confine ou semiconfiné / Difficultés d'évacuation des fumées	Difficultés d'accès / exigüité / enveloppe protectrice
Conséquences	Feu / explosion / fumées	Propagation et difficultés à contraindre le phénomène	Apparition de phénomènes retardés / Instabilité	Embrasement généralisé éclair ou explosion de fumées	Ré inflammation / risque d'emballage de cellules non-touchées / phénomènes violents
Dimensionnement du sinistre					
Surface concernée	Cellule ou blocs de cellules	Ensemble du stockeur	Ensemble du stockeur / Circuit électrique	Locaux contigus / ensemble du bâtiment accueillant le stockeur	Ensemble du stockeur
Quantité de matière	Quelques g ou kg	Quelques dizaines de kg à quelques tonnes	Quelques dizaines de kg à quelques tonnes	Volume important de fumées	Quelques centaines de kg à quelques tonnes
Zone géographique menacée	Ensemble du stockeur (quelques centaines de kg à quelques tonnes)	Locaux contigus / ensemble du bâtiment accueillant le stockeur	Locaux contigus / ensemble du bâtiment accueillant le stockeur	Zone exposée au phénomène explosif (onde de surpression et/ou flux thermique)	Locaux contigus / ensemble du bâtiment accueillant le stockeur

Figure 55: Tableau des évolutions possibles

Situations envisageables

La confrontation des évolutions possibles du sinistre avec les événements non-souhaités ainsi que l'analyse de la situation initiatrice de l'événement puis de la situation observée (à l'instant t) doit permettre l'élaboration des différentes situations envisageables, phase suivante de l'analyse systémique des risques.

Trois grandes situations envisageables ont été rencontrées au cours des campagnes d'essais.

La première correspond à l'action rapide et précoce sur le sinistre permettant de neutraliser les phénomènes d'emballement ou du moins de les contraindre aux seules cellules concernées par le début de la dérive accidentelle. Cette situation est rendue possible par une détection précoce de l'emballement ou du début d'incendie (détection automatique incendie) qui permet la mise en œuvre rapide de moyens de refroidissement ou d'étouffement adaptés. Dans ce type de scénario (inertage), l'élévation de température est limitée et a pour conséquence de ne pas forcément initier d'emballement thermique des cellules avoisinantes de par l'absence de flammes. En revanche l'échauffement continue à se propager par conduction thermique. L'échauffement est donc de plus faible importance et les volumes situés autour du stockeur ne sont pas soumis à un incendie. Après l'événement, l'intégrité physique de la batterie pourrait être considéré comme bonne mais il faut considérer la batterie comme instable. En effet, l'échauffement local a pu conduire à des ruptures d'isolement à l'intérieur de la batterie qui pourraient provoquer à leur tour des courts circuits lors d'une future manipulation. Néanmoins, concernant cette première situation envisageable, il convient de prendre en compte que l'inertage permet de limiter le risque de propagation du sinistre dans le volume inerté mais ne stoppe pas la réaction et l'emballement thermique. En effet, l'inertage n'a aucune action de refroidissement. De plus, les cellules génèrent leur comburant lors de la réaction d'emballement thermique. Les fumées blanches sont donc émises dans cette situation et non brûlées. Elles s'accumulent dans le volume inerté. L'inertage a donc pour fonction dans ce cas-ci de permettre la mise en attente de la batterie et d'interdire le démarrage d'un incendie dans le local inerté. Cette situation doit absolument être prise en compte par le COS à son arrivée afin de permettre le traitement des fumées blanches avant d'engager du personnel dans le local. Par conséquent, les flux toxique et d'onde de pression explosive subsistent dans cette situation.

La deuxième situation envisageable conduit quant à elle à la propagation du sinistre par emballement des cellules voisines allant jusqu'à l'inflammation de l'ensemble du système de stockage. Dans ce cas, les phénomènes d'emballement en chaîne ne peuvent être contraints et la propagation du sinistre s'effectue par les mécanismes traditionnels (conduction, convection et rayonnement). L'irréversibilité de l'embrassement étant atteinte, tous les flux de danger se manifestent en menaçant les personnes et structures à proximité :

- Flux thermique important
- Flux toxique (libération de fumées d'incendie et gaz toxiques)
- Flux mécaniques (projections métalliques ou d'électrolyte)

La dernière situation envisageable est l'apparition immédiate et/ou différée dans le temps, le tout pendant une longue durée, de phénomènes violents. Cette situation est d'autant plus envisageable lorsque les dispositifs de refroidissement sont insuffisants ou inefficaces ou que les quantités d'eau projetées ne parviennent pas à accéder au cœur du stockeur et à absorber les calories dégagées par l'incendie. Les essais ont permis de démontrer le caractère aléatoire mais réel de phénomènes explosifs (explosion de fumées, de gaz de pyrolyse ou d'imbrulés) avec effets missiles pouvant être associés.

Il a également été constaté que la présence d'une tension électrique est possible sur les structures en contact avec le stockeur avec le risque d'électrisation ou de formation d'arcs. La difficulté de ce risque résulte bien dans l'impossibilité à être neutralisé et ce même après la survenue de l'incendie.

Enfin, la bibliographie sur les incendies de véhicules électriques a largement permis de relater des risques de reprise de feu plusieurs heures, voire plusieurs jours après l'incendie.

Le tableau suivant propose différentes situations envisageables pouvant être rencontrées :

TABLEAU DES SITUATIONS ENVISAGEABLES			
	Situations envisageables		
	SE 1 : Action rapide et précoce sur le sinistre afin d'éviter les phénomènes d'emballement et contraindre les effets thermiques	SE 2 : Propagation du sinistre par emballement de cellule et inflammation de l'ensemble du système de stockage	SE 3 : Opération de longue durée avec présence de phénomènes violents pouvant être différés
Composantes du sinistre			
Cadre général de l'intervention, qualité, type de sinistre	Détection précoce d'emballement ou début d'incendie sur un stockeur permettant la mise en oeuvre rapide de moyens de refroidissement ou d'inertage (interne ou externe)	Incapacité à contraindre le phénomène d'emballement / Propagation du sinistre par conduction, convection (amplifiée par les fumées), rayonnement	Dispositif de refroidissement insuffisant ou inefficace / Quantité d'eau projetée inadaptée ou incapacité à accéder au cœur du stockeur
Feu Pollution Victimes ...	Élévation de température limitée (< ou égale à la température d'emballement des cellules) / Echauffement ou incendie de faible importance / Dégagement de fumées limités ou dont l'évacuation est efficace	Incendie de stockeur ou de local contenant un stockeur avec flux thermique important / Présence d'un flux toxique (gaz toxiques) / Effets mécaniques (projections métalliques ou d'électrolyte)	Risque de phénomènes explosifs (explosion de fumées, projections, effets missiles) pendant toute la durée d'intervention / Maintien d'un risque électrique impossible à neutraliser / Emballement tardif ou différé dans le temps (plusieurs heures après le sinistre)
Dimensionnement du sinistre			
Critères d'évaluation, importance	Cellule ou blocs de cellules / Domaine résidentiel Stockeur < 10 kWh	Stockeur d'une centaine de kWh Domaine tertiaire (armoire / caisson)	Tout type de stockeur
Surface en feu	Surface limitée / Moins de 50 L en volume	Surface importante Moins de 500L en volume	Tout type de surface
Quantité de matière	Moins de 100 kg	Une à plusieurs tonnes	Tout type de quantité
Zone géographique menacée	Ensemble du stockeur	Locaux contigus / ensemble du bâtiment accueillant le stockeur	Personnes / Structure / Bâtiments / Equipes d'intervention ou en charge de la surveillance

Figure 56 : Tableau des situations envisageables

LES DIFFÉRENTES BARRIÈRES ENVISAGEABLES

FINALITÉS DU CHAPITRE

Fort heureusement, le processus de danger qui peut conduire à un événement accidentel peut être contrarié par un certain nombre de barrières. Ces barrières, ou contre-mesures, peuvent agir à plusieurs niveaux du système, soit pour agir de manière préventive sur la source à l'origine de l'événement (barrière préventive), soit pour

agir sur les cibles et/ou flux afin d'en limiter les effets (barrières protectrices). Le présent chapitre a vocation à s'adresser au public le plus large possible allant des industriels, des normalisateurs, des préventeurs, des exploitants, des services de secours jusqu'aux entreprises en charge du retraitement de la filière.

Barrières préventives

Parmi les barrières préventives, il est possible de distinguer celles qui relèvent intrinsèquement du système de stockage de celles qui leur sont extérieures.

Barrières constructives intrinsèques aux cellules ou à la batterie

Comme a pu le montrer l'état de l'art, la conception même des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie prévoit un certain nombre de protections. Constituent des barrières de prévention intrinsèques :

- Les événements de surpression permettant, au travers d'un disque de rupture, l'échappement des gaz générés à l'intérieur d'une cellule et l'évaporation de l'électrolyte,
- Les dispositifs de gestion des courants électriques tels que le Current Interrupt Device (CID) ou l'Overcharge Safety Device (OSD) ou les fusibles qui agissent sur la déconnexion physique du chemin de courant et/ou le Positive Temperature Coefficient (PTC) qui agit sur le blocage de courant en cas de surintensité,

- Les couches d'isolant électrique intégrées aux cellules métalliques afin de limiter la présence de grandes surfaces conductrices ou les séparateurs qui permettent également de mettre en protection une cellule lorsque le polymère fond et bloque ainsi la conduction ionique,
- Les emballages permettant, soit :
 - De constituer une protection contre les agressions mécaniques extérieures de par leur résistance à l'écrasement, au poinçonnement ou aux chocs,
 - Au contraire, de se rompre facilement afin de libérer les éventuelles surpressions consécutives d'un emballement.

Barrières externes basées sur des mesures passives de paramètres

Le BMS constitue le premier rempart contre des dérives liées à la charge et à la décharge de la batterie lorsque les sollicitations dépassent les prescriptions du constructeur. En matière de barrière de prévention, la détection incendie traditionnelle constitue un outil clé pour la découverte d'une situation accidentelle. On peut notamment distinguer :

- La détection optique de fumées idéale dans la phase couvante de l'incendie,
- La détection de flamme (détection des rayonnements infrarouges émis par les flammes),

- La détection de chaleur statique (atteinte d'un seuil de température) ou thermo vélocimétrique (surveillance de la vitesse d'élévation de la température),
- La détection multiple combinant plusieurs types de détecteurs.

L'instrumentation mise en œuvre lors des campagnes d'essais du GT a permis, dans certaines situations, d'anticiper la survenue du phénomène d'emballement. Cela a notamment été possible par des mesures de l'évolution de la température et de la tension de la batterie dans le temps. Ces paramètres jouent un rôle capital dans la

prévention d'une situation accidentelle. Leur report à l'extérieur du local ou de la structure concernée et leur accessibilité auprès des services de secours constitueraient une aide précieuse sous réserve qu'un sachant puisse interpréter les mesures et guider le COS au regard des observations faites. Cela permettrait aussi de gérer un éventuel défaut en amont d'une situation d'emballlement thermique. Il est à noter que cette détection basée sur le suivi de la tension de la batterie précède

l'emballlement thermique de seulement quelques dizaines de secondes.

Enfin, des travaux de thèse (non soutenue mais ayant fait l'objet d'une publication¹) ont cherché à mettre en évidence le lien entre l'émission d'ondes sonores et la survenue, quelques instants après, d'un emballlement thermique. Des solutions pourraient peut-être ainsi permettre d'alerter le plus en amont possible de la situation accidentelle.

Barrières actives et passives agissant pour limiter l'impact d'un désordre

Etant constaté le rapport existant entre le niveau de charge d'une batterie et les effets de l'emballlement thermique (thermiques et mécaniques notamment), il semble intéressant de chercher à réduire son état de charge. L'activation d'un dispositif embarqué dans le système de stockage électrochimique permettant la décharge électrique relativement rapide de la batterie, permettrait de réduire la réactivité du dispositif à une situation d'emballlement thermique. L'idéal pourrait être de disposer d'une décharge effective dans un laps de temps suffisamment court pour limiter les effets thermiques tout en permettant au dispositif de secours de se mettre en place. Ce temps pourrait être compris entre 10min et 30min après activation du système de décharge cette action ayant idéalement lieu en même temps que l'appel aux services d'urgence. Attention néanmoins à ne pas générer une décharge trop rapide dont les effets thermiques sur la batterie se rapprocheraient d'un court-circuit occasionnant donc un emballlement thermique.

- Dispositif de sprinkler remplissant la fonction d'inertage du local et de refroidissement par noyage progressif du local : le débit et donc la vitesse de remplissage doivent être suffisants pour ne pas générer de phénomènes indésirables de type électrolyse de l'eau et dégagement d'hydrogène.
- Dispositif d'évacuation des fumées et de l'air en partie haute : ce dispositif pouvant être activé soit par expulsion de l'air par surpression dans le local généré par un système de ventilation (amené par les services de secours ou automatique) ou par le remplissage du volume en eau.
- Tout dispositif permettant une gestion sécurisée de l'évacuation des fumées générées dans le local qu'elles soient froides (et donc en partie basse) ou chaudes (et donc en partie haute)
- Local à distance ou isolé par un mur coupe-feu sur les faces communes d'un bâtiment plus important dont la défense et les enjeux peuvent présenter des difficultés

La structure accueillant le système de stockage électrochimique de l'énergie peut aussi contribuer à agir sur la source de par sa conception et l'intégration de dispositifs tels que permettant de faciliter l'immersion soit de manière automatique (après atteinte d'une température seuil) soit au moyen d'un organe de commande à distance (après reconnaissance et confirmation de la dérive accidentelle). Ces objectifs peuvent être atteints de différentes façons. Dans le cas d'un local de stockage stationnaire, il est envisageable, par exemple, de mettre en œuvre l'une ou l'ensemble des dispositions suivantes :

- Local étanche résistant à un remplissage total d'eau

Bien entendu, ces dispositions s'entendent pour des dispositifs de stockages présentant une capacité déjà considérée comme importante (par exemple supérieure à 20kWh) et dans des applications bâtementaires permettant la mise en œuvre de tels dispositifs de prévention dont les coûts et la maintenance ne pourraient être supportés par un particulier en habitation individuelle ou collective.

Pour les cas de petites installations (par exemple inférieures à 20kWh), il pourrait être intéressant de limiter les risques en préconisant de sortir le système de stockage du volume fermé du bâtiment afin d'éliminer le facteur aggravant du confinement sur la conduite des opérations de secours.

1. Lithium-ion capacitor safety assessment under electrical abuse tests based on ultrasound characterization and cell opening, L. Ocaa, b, N. Guillet, R. Tessard, U. Iraola

Enfin, constituent également des barrières préventives, les dispositions réglementaires ou normatives fixant les obligations en matière de résistance au feu des locaux ou structures les accueillant (stabilité au feu, étanchéité aux flammes et isolation thermique). De manière générale et dans le cadre des établissements recevant du public, le classement en locaux à risques particuliers s'impose. Le report et l'identification de ce type de locaux sur les

accès et les plans d'intervention constituent par ailleurs des éléments facilitant l'intervention des secours. Dans ce cas, une signalétique normalisée spécifique devra être créée à l'instar de celle utilisée pour le photovoltaïque par exemple. Cette signalétique pourrait, en plus de la désignation du risque, indiquer la capacité installée de batteries.

Barrières protectrices

Sur le flux

L'eau comme le meilleur moyen de refroidissement et d'extinction

L'action sur le flux a pour vocation de limiter voire neutraliser les effets sur les cibles. Les essais réalisés lors des brûlages ont permis d'identifier l'eau comme étant le meilleur moyen de refroidissement et d'extinction.

Simple d'accès, présente partout et en quantité, peu coûteuse, facilement transportable et facilement projetable, l'eau présente de nombreux atouts. Néanmoins, afin que le refroidissement puisse être efficace il est primordial qu'elle soit utilisée en quantité, en continu et qu'elle recouvre toute la surface :

- **En quantité** : les essais ont permis de mettre en évidence la nécessité de projeter au moins 20 L/min par kWh (soit environ 100 L/min pour un stockeur d'une cinquantaine de kg / 5 kWh ou soit environ 800 L/min pour un stockeur de type armoire de 500 kg / 40 kWh). Au-delà de ces puissances de stockeur, le débit moyen nécessaire est de 1000 L/min à condition d'être en capacité de recouvrir l'intégralité de la surface,
- **En continu** : l'arrêt du refroidissement abouti de manière systématique à une ré-inflammation des gaz et à une reprise de l'incendie,
- **Sur toute la surface** : afin d'agir sur le flux thermique, il convient d'utiliser la capacité de pulvérisation offerte par les lances à incendie pour chercher à « coiffer » (recouvrir) en totalité le stockeur.



Figure 57: Action de deux lances à débit variable à 500l/min chacune sur une armoire de batterie de 40kWh.

Pour une extinction efficace et lorsque cela est possible, le recours au noyage c'est-à-dire à l'immersion totale du stockeur constitue le meilleur moyen de parvenir à l'extinction complète. Cette action pourrait s'envisager de plusieurs manières :

- En déplaçant le stockeur dans une structure d'accueil remplie d'eau (benne, piscine, rétention, etc.),
- En procédant au « remplissage » du volume contenant le stockeur (sous réserve de son étanchéité) et de la création d'un moyen d'accès à la projection d'eau,
- En actionnant un dispositif facilitant l'immersion (type « bouton coup de poing ») qui libèrerait une arrivée d'eau.

Dans ces deux derniers cas, il convient de mettre en œuvre un dispositif permettant d'évacuer en partie haute les éventuelles fumées, l'air ou l'hydrogène contenu dans le local.

Le refroidissement par l'action de lances est fondamental, en fonction des dimensions de la batterie, l'option de l'immersion peut être retenue en complément.

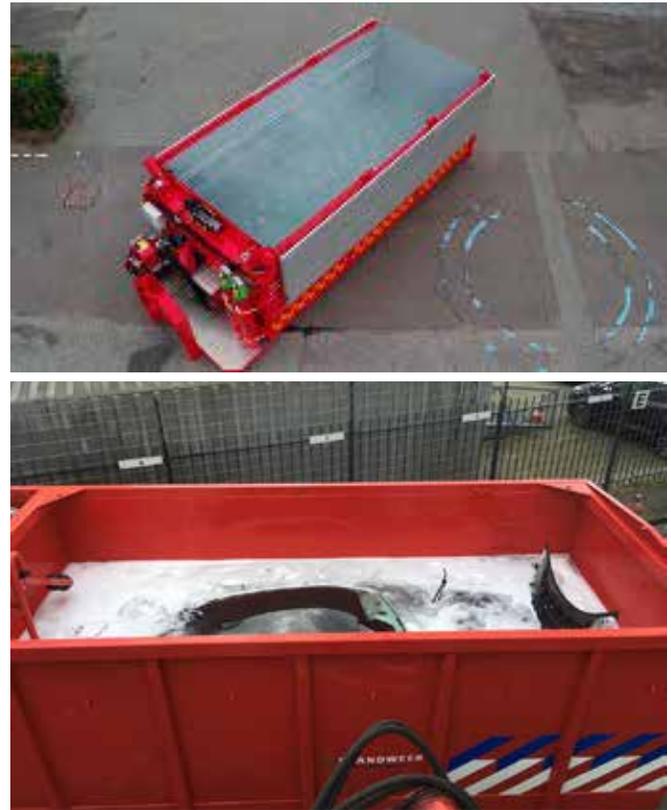


Figure 58 : Illustrations de la création de systèmes permettant l'immersion d'une batterie

Autres moyens d'extinctions expérimentés

La mise en œuvre d'autres moyens d'extinction a systématiquement présenté des limites que seule l'eau était en capacité de surmonter. Il en a été ainsi pour de nombreux moyens d'extinction.

- Les poudres polyvalentes de type ABC. L'emploi d'extincteur à poudres permet une réduction des flammes et du rayonnement le temps de la projection mais qui est systématiquement suivie d'une reprise de feu
- Les poudres spéciales de type D adaptés aux feux de métaux réagissent de la même manière que les poudres spéciales.
- Le dioxyde de carbone (CO₂) a permis de souffler les flammes présentes sur le stockeur mais ne permet pas un refroidissement efficace. L'usage d'un dispositif d'inertage au dioxyde de carbone ou à l'azote présenterait vraisemblablement les mêmes écueils. En effet, la production d'O₂ constatée sur certaines chimies de stockeur est de nature à entretenir l'emballlement thermique même privé de l'oxygène de l'air. De plus, ce type d'inertage pose le problème du traitement des fumées blanches inflammables non brûlées.

- La mousse contribue activement au refroidissement du stockeur mais ne présente aucun avantage supplémentaire
- Les matières inertes tels le sable ou le ciment permettent une action d'étouffement à condition d'être déposées en quantité suffisante. Cette action mène à la génération des fumées blanches froides et inflammables. Lors des essais, il est observé qu'au bout d'un certain temps, un cratère se constituait laissant évacuer des gaz inflammables voire des flammes ou des projections de matière
- Une couverture en pierre de quartz a également pu être testée. Efficace pour étouffer un stockeur de petite taille, son manque d'étanchéité laisse échapper des gaz inflammables de nature à se ré-enflammer (fumées blanches froides).

De manière générale, il a pu être mis en évidence que seul l'usage de l'eau de par ses capacités d'absorption des calories libérées par un incendie permettait une action de refroidissement efficace et préalable à une action d'extinction. Ce refroidissement sera d'autant plus long que l'eau parvient à entrer en contact avec les composants du système de stockage.



Figure 59 : Utilisation de mousse sur un feu de batterie d'environ 40kWh.



Figure 60 : Tentative d'extinction d'un stockeur au sable sec



Figure 61 : Tentative d'extinction d'un stockeur au moyen d'une couverture anti-feu et génération des fumées blanches froides

Sur les cibles

L'action sur les cibles est également une barrière protectrice. La première action sur les cibles doit être mise en œuvre à la prise d'appel avec notamment l'identification d'indicateurs clefs permettant ensuite une conduite des opérations plus aisée. Ces indicateurs clefs peuvent être les suivants :

- Capacité du stockeur en kWh ou en volume ou en poids
- Etat de charge du stockeur
- Stockeur en milieu confiné ou non
- Indicateurs de la défaillance : bruits de claquements, fumées (couleur, densité, partie haute ou basse), flammes...

Ces éléments permettront à l'opérateur CTA puis au COS de prendre la mesure du désordre et d'anticiper les moyens et la conduite des opérations à tenir. Il peut s'agir notamment de faciliter l'évacuation ou la mise

en sécurité des personnes à proximité ou d'écarter les risques de propagation par la mise à l'écart de combustibles. La mise sous « cloche d'eau » de structures, locaux contigus à l'incendie permet également une action sur les flux thermiques et éventuellement les flux toxiques.

Concernant les risques mécaniques, chimiques et thermiques, un périmètre de sécurité minimal de 100m et une exposition minimale des personnels, systématiquement équipés de leurs Equipements de Protection Individuelle devront être recherchés par le Commandant des Opérations de Secours (COS) tout au long de l'intervention. Cette mesure est proposée à priori. Elle devra être adaptée à la hausse ou à la baisse suivant l'évolution du sinistre mais aussi suivant l'évolution des connaissances du COS durant l'opération de secours (technologie de batterie, quantité, état de charge, configuration des lieux...).



BILAN DE L'ANALYSE SYSTÉMIQUE DES SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUES DE L'ÉNERGIE

L'analyse systémique de l'univers de danger que représentent les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie peut être synthétisée dans le schéma proposé ci-après.

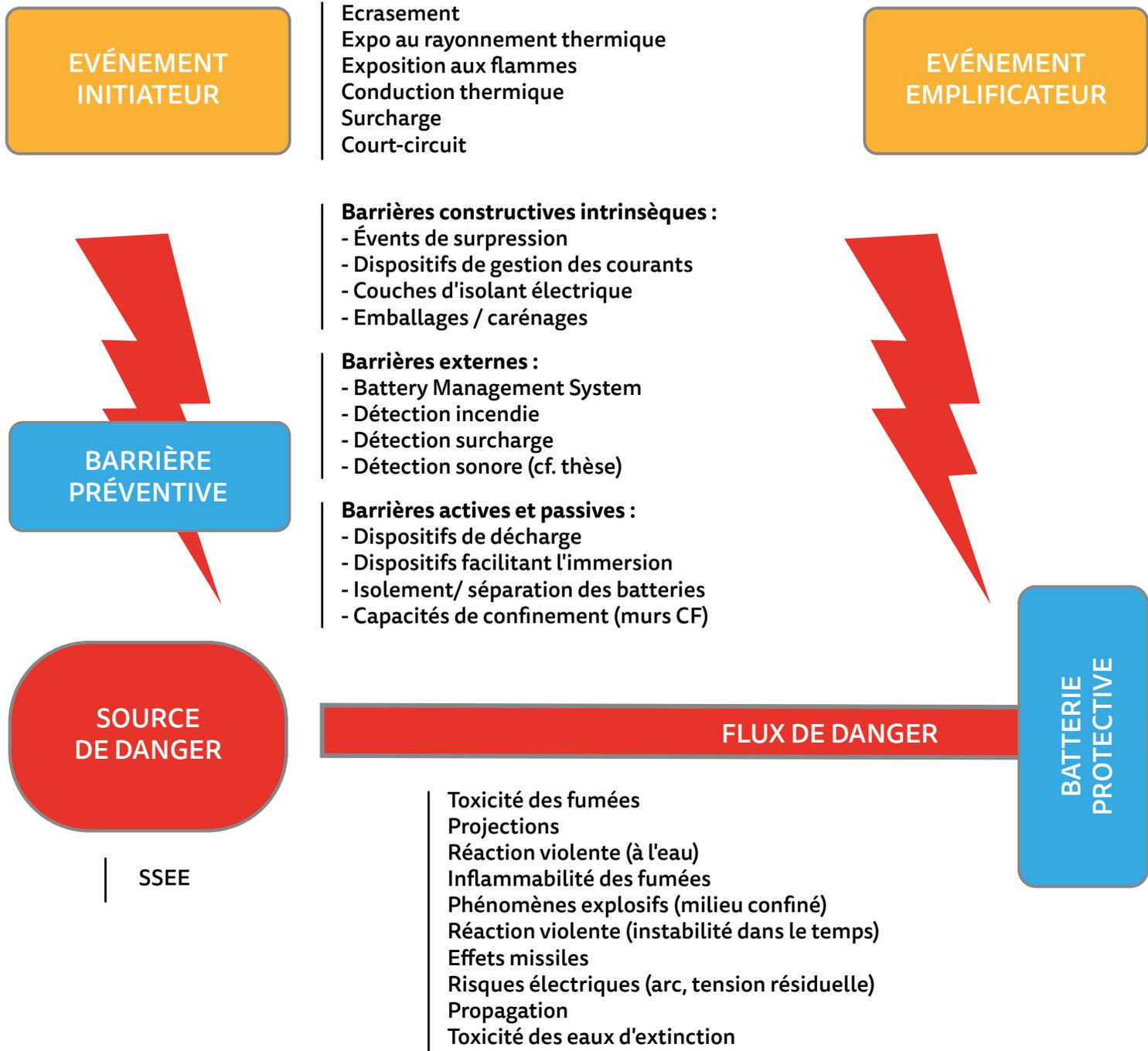
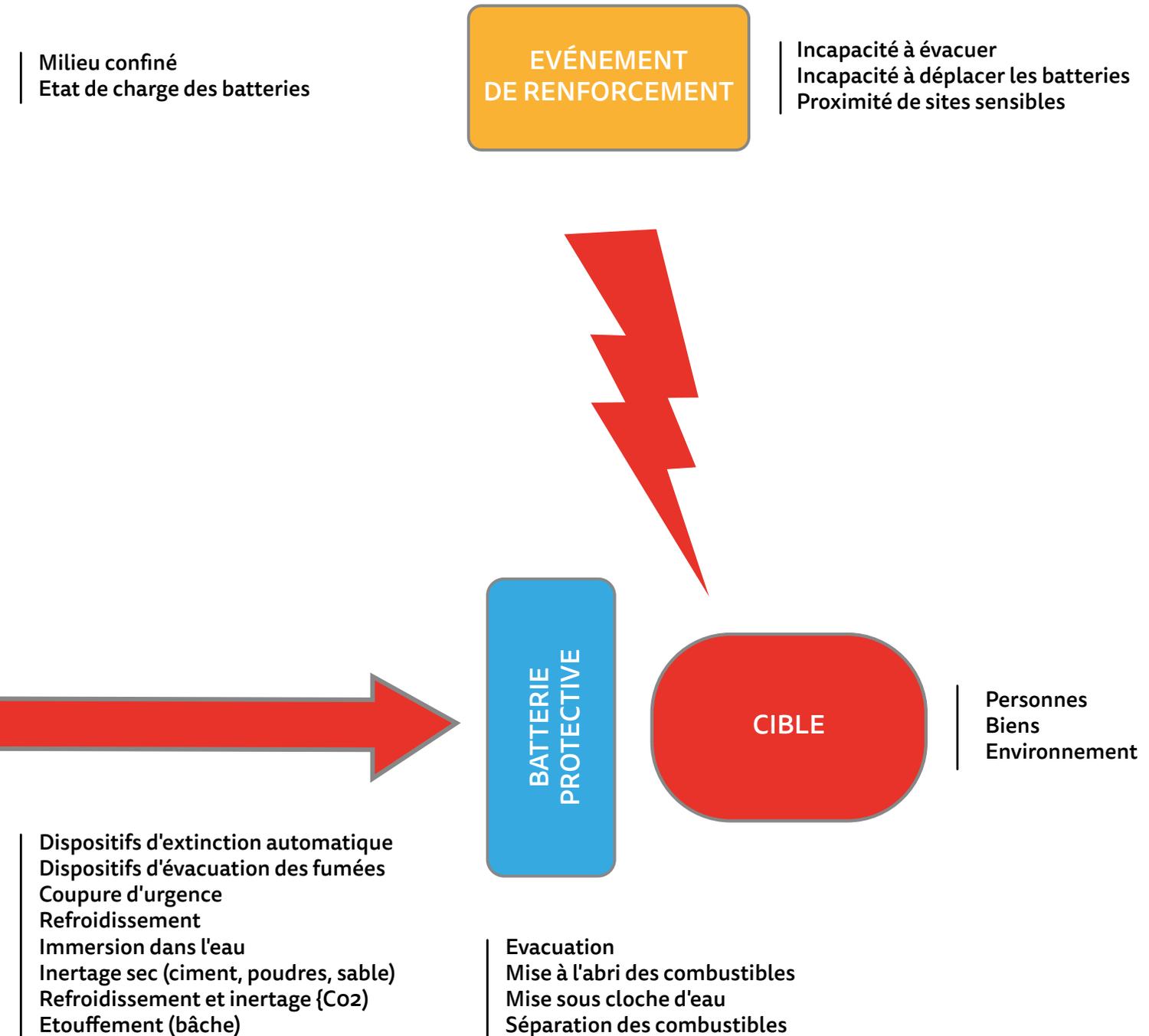


Figure 62 : Analyse systémique des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie



5

PRÉCONISATIONS OPÉRATIONNELLES





GÉNÉRALITÉ

Les connaissances acquises par les sapeurs-pompiers lors de ce travail permettent de dresser un premier panorama des possibilités de gestion opérationnelles d'un sinistre impliquant un système de stockage électrique de l'énergie.

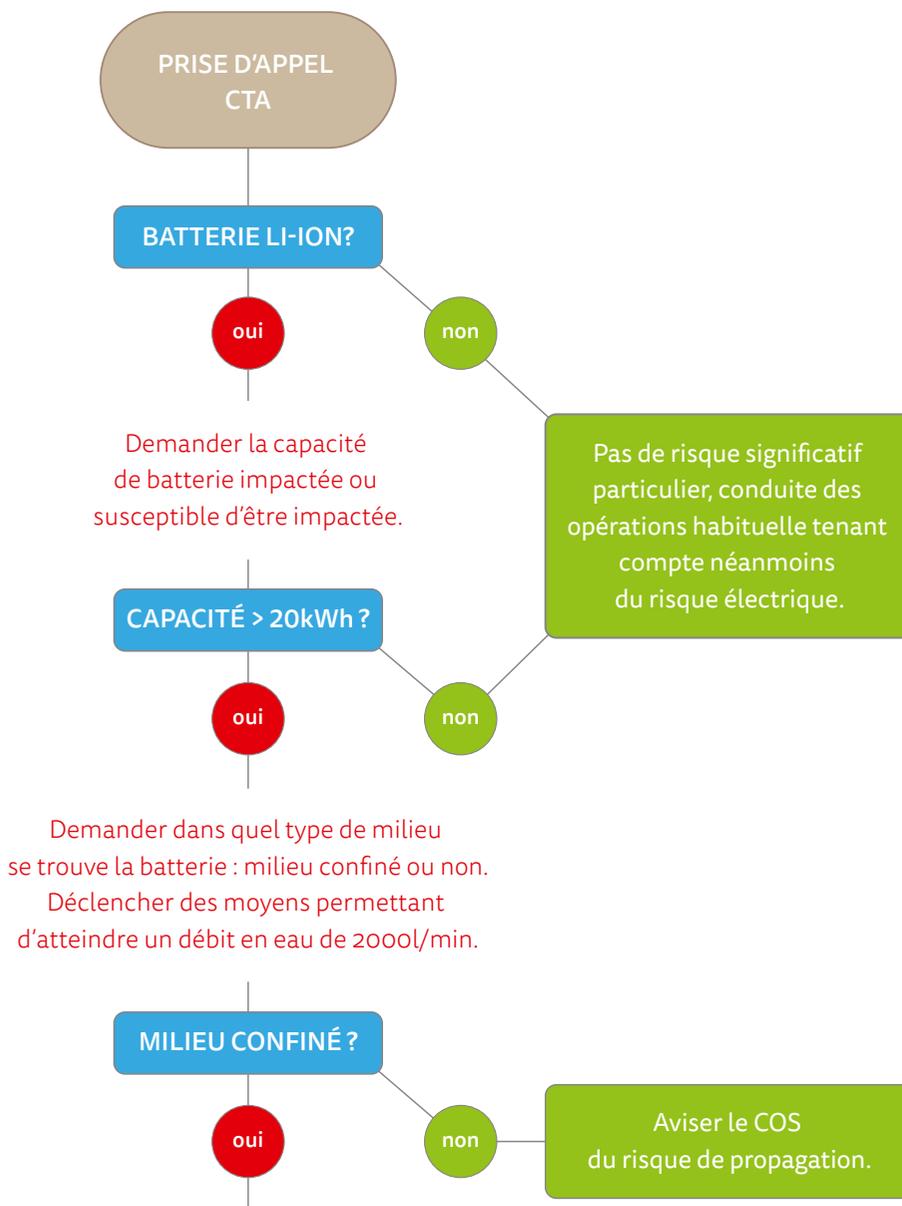


CONDUITE DES OPÉRATIONS DE SECOURS

À la vue des éléments mis en avant dans ce document, il semble intéressant de proposer ici un logigramme d'aide à la conduite des opérations dans le cas d'un désordre sur un stockeur. Bien entendu, cette démarche est menée en tenant compte des connaissances mais aussi des observations faites par les membres de ce GT. Elles sont valables dans l'état actuel des connaissances des membres du GT et sont proposées ici par les services départementaux d'incendie et secours ayant participé au GT. Ces préconisations ne valent pas Guide de Doctrine Opérationnelle mais permettront de conseiller les futurs rédacteurs de GDO dans les conduites à tenir.

Proposition :

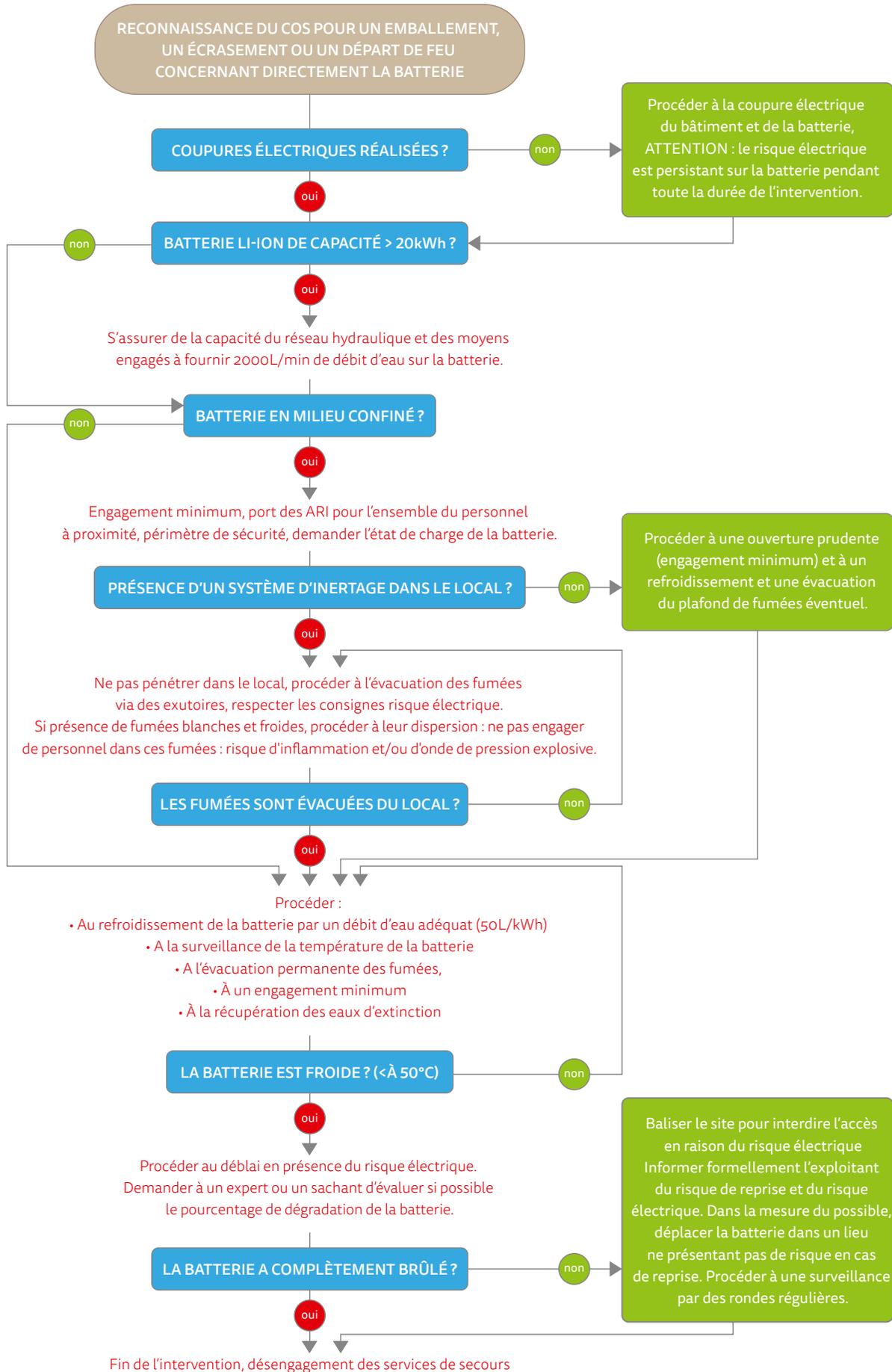
Pour ce qui concerne la prise d'appel par le Centre de Traitement des Appels :



Notion de risque d'onde de pression explosive, d'usage obligatoire de l'ARI et de difficulté de refroidissement à transmettre au COS.

PRÉCONISATIONS OPÉRATIONNELLES

Proposition de conduite à tenir par le COS durant le déroulement des opérations de secours :



PHASE DE DÉBLAI

La phase de déblai est caractérisée, fréquemment, par un relâchement de la vigilance des personnels du fait de la réduction des risques ressentis. Il est néanmoins désormais admis que cette phase, notamment immédiatement après l'incendie, comporte des risques d'intoxication au monoxyde de carbone ou aux composés chimiques polluant la zone de travail ainsi que des risques de chute ou de chute de matériaux.

Dans le cas des batteries, cette phase revêt aussi une importance capitale et requiert, de la part du COS une attention particulière car les risques résiduels sont importants. Ils sont de nature variée :

- Le risque électrique résiduel : lorsque la batterie n'a pas brûlée en totalité, la tension résiduelle peut encore être de plusieurs centaines de volts
- Le risque thermique : la batterie, présentant une forte inertie thermique, reste chaude même après refroidissement intense par des lances à débit variable
- Le risque chimique : le dépôt de suies chargées notamment en cobalt ou en manganèse peut représenter un risque de contamination des tenues des personnels
- Le risque de reprise : un nouvel emballement thermique peut se produire plusieurs heures, voire plusieurs jours, après l'extinction : une surveillance longue est donc nécessaire

Une des difficultés réside dans le fait d'évaluer si la batterie (ensemble des cellules) a brûlé ou non dans sa totalité. Cette levée de doute doit permettre de prendre par la suite les mesures conservatoires appropriées.

Il est recommandé de ne pas manipuler une batterie partiellement endommagée sans prendre des précautions particulières du fait du risque de reprise. En effet, déplacer une batterie endommagée peut occasionner des court-circuit internes ou externes ayant pour conséquence :

- Des arcs flash violents avec projection de métal en fusion
- La création d'un nouvel emballement thermique à réaction immédiate
- La création d'un nouvel emballement thermique à réaction différée (quelques heures à plusieurs jours)
- Un risque électrique latent

En tout état de cause, si le déplacement est nécessaire il devra se faire avec les EPI pour les intervenants, un moyen en eau disponible et accompagnant la manœuvre, et dans la mesure du possible, une mesure de température ou une thermographie infrarouge de surveillance durant la manœuvre. Ce déplacement sera légitimé par un risque résiduel lié à la batterie mettant en péril des personnes, des biens ou l'environnement. Un site sécurisé à l'écart de bâtiments ou d'éléments sensibles et permettant une surveillance facile sera recherché pour le stockage de la batterie endommagée.

FIN DE MISSION DES SERVICES DE SECOURS

Le principal frein au désengagement des services d'incendie et de secours repose sur le risque de reprise d'un emballement thermique dans des délais qui sont souvent bien au-delà des délais observés pour d'autres types d'incendie (de quelques heures à plusieurs jours). Le risque électrique résiduel in-interruptible représente un frein supplémentaire au désengagement. La notion du transfert de responsabilité à ce moment-là doit être clairement tracée et le COS doit faire part à l'exploitant/propriétaire des risques résiduels.

Les mesures conservatoires suivantes peuvent néanmoins être envisagées :

- Evaluation de la quantité de cellules de la batterie restant à brûler : si la batterie est totalement brûlée : le risque résiduel est nul : cette évaluation n'est pas simple et nécessite de consulter un expert ou un référent/sachant
- La batterie refroidie doit être extraite du local dans lequel elle se trouve (si elle se trouve dans un local ou dans un lieu à risque de propagation) avec l'aide de moyens

réquisitionnés (chariot élévateur, transpalette...) et positionnée dans un endroit sans risque de propagation et permettant une surveillance régulière : idéalement en extérieur, les milieux confinés étant à proscrire

- Les câbles électriques liés à la batterie doivent être identifiés (sans être touchés par du personnel non habilité) et un balisage de sécurité doit permettre de signaler le risque électrique

CONCLUSIONS SUR LA PARTIE OPÉRATIONNELLE

Ce travail permet de mieux appréhender le comportement des systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie dans les bâtiments en situation dégradée. Il est évident que ce type de système utilisé dans un environnement clos présente des problématiques de gestion complexe en termes de mise en œuvre des moyens de lutte adaptés.

Tout d'abord, dans la prise d'informations, il est important de connaître ou de pouvoir disposer d'une indication de l'état de charge de la batterie. En effet, plus l'état de charge est important, plus la réaction sera intense. Il en est de même sur le volume de batterie ou sa capacité.

La première étape du traitement du risque lié aux batteries de stockage stationnaire consiste en la détection de l'évènement redouté à savoir, un début d'emballement thermique d'une cellule d'un pack de batterie. La cause de cet emballement n'est pas forcément connue. Toutefois, si l'un des évènements suivants s'est produit sur la batterie, il est à redouter que dans les minutes ou heures qui suivent un emballement thermique se produise. Les évènements déclencheurs sont : un choc, un écrasement, une surcharge via une défaillance du BMS, un court-circuit suite à un choc ou une fausse manipulation d'un opérateur, une source de chaleur intense à proximité de la batterie. Dans ces cas, et avant l'apparition externalisée de l'emballement thermique, il est préconisé de procéder à une surveillance de la température interne du pack de batterie en vue de prévenir et d'intervenir,

le cas échéant, le plus tôt possible pour refroidir la batterie. Cette surveillance peut se faire avec l'aide du BMS et de ses mesures de températures lorsqu'elles sont accessibles à l'exploitant et, par son intermédiaire, aux services d'incendie et de secours. Dans le cas d'une impossibilité d'accès à ces données, il est préconisé de procéder à une surveillance au moyen d'une caméra thermique ou d'un thermomètre laser le plus proche possible des cellules impactées en utilisant toujours les mêmes zones de mesures.

Dans le cas où l'évènement déclencheur est externe à la batterie (incendie dans son environnement immédiat par exemple) il semble important de limiter la montée en température de la batterie par un écran adapté. Cet écran, en prévention, peut être un mur coupe-feu ou, en curatif lors de l'intervention, un écran d'eau ou un refroidissement de la batterie par utilisation de lances. Dans ce dernier cas, la préservation de l'intégrité de la batterie est perdue et l'objectif recherché n'est pas une préservation de la batterie mais la préservation du bâtiment ou d'autres biens importants.

Les aspects liés à la reconnaissance sont aussi très importants, notamment dans l'identification de la batterie mais aussi et plus particulièrement dans l'identification des indicateurs d'un emballement thermique tels que :

- Des émissions de fumées blanches ou noires
- Une odeur forte dont la signature est difficile à décrire : elle peut être qualifiée de « chimique »
- Des flammes
- Des claquements
- Des projections

Les premiers moyens de lutte contre l'incendie de type extincteurs (eau, eau avec additif, CO₂ et poudres) n'ont montré aucune efficacité et exposent les utilisateurs à des projections de métal en fusion, de flammes et de fumées toxiques ainsi qu'au risque électrique. Les bâches ignifugées permettent de limiter les projections mais ont une durée d'efficacité relativement courte (environ 30 secondes à 1 minute). Par ailleurs, elles facilitent l'émission des fumées blanches inflammables et leur propagation, et, lors de leur inflammation, la propagation du sinistre.

L'évacuation des fumées en milieu confiné semble capitale à la vue de leur inflammabilité, y compris en ce qui concerne les fumées froides émises en absence de flamme. Ces fumées blanches et froides ont aussi tendance à se condenser sur des surfaces froides en déposant de l'électrolyte inflammable. Il peut être considéré, dans le cadre d'une première approche avec du personnel non équipé d'EPI (personnel non sapeur-pompier), que ce phénomène pourrait conduire à un risque de brûlures. Par ailleurs, ces fumées froides non condensées sont inflammables. Il a été observé que ces fumées blanches sont générées lorsque l'emballement thermique se produit dans une atmosphère inerte ou pauvre en oxygène. Ces fumées sont donc imbrûlées et représente un risque latent d'onde de pression explosive pour les intervenants. Dans le cas de systèmes de batteries avec inertage automatique à l'argon par exemple, ces fumées doivent être traitées par ventilation avant pénétration des personnels dans le volume concerné.

Ensuite, il est admis ici que les moyens en eau nécessaires pour contenir la réaction puis refroidir la batterie seront conséquents avec un idéal se trouvant dans l'immersion du dispositif électrochimique. L'utilisation de l'eau doit se faire le plus tôt possible après la détection de l'emballement

thermique afin de ne pas occasionner un emballement généralisé de la batterie. Plus l'emballement touche de cellules, plus la réaction sera marquée et difficile à refroidir du fait de la forte augmentation de l'énergie à dissiper.

Ces moyens en eau peuvent voir leur efficacité réduite du fait du packaging de la batterie. En effet, les batteries de stockage stationnaire sont quasi systématiquement installées dans des armoires métalliques ou des coffrets métalliques ventilés ou non. Ces configurations rendent souvent inefficaces les aspersion à l'aide de lance à débit variables et ce quel que soit le débit d'eau utilisé ou le nombre de lances. L'eau ne pénètre pas au niveau des cellules et n'a donc pas d'effet de refroidissement permettant ainsi à la réaction d'emballement de se poursuivre. C'est pour cette raison que l'immersion est nettement plus efficace.

L'utilisation des ARI est indispensable à la vue des analyses de toxicité des fumées et particulièrement en milieu confiné où un effet de concentration des toxiques est redouté. En milieu ouvert, il est observé que la toxicité des fumées n'est pas supérieure à ce qui est observé sur les incendies classiques. Aussi, les matériaux expulsés par la batterie comme le cobalt peuvent contaminer les tenues et donc les intervenants en contact rapproché avec la batterie via les particules transportées dans les fumées ou déposées au sol.

Enfin, un des risques majeurs subsistant durant toute l'intervention est le risque électrique. En effet, la batterie est une source in interruptible de tension. Les tensions peuvent atteindre 1000 voir 1500V en courant continu dans les plus grosses installations. Il est donc capital de préserver les personnels du risque électrique y compris une fois la batterie refroidie et à fortiori lorsqu'elle n'a pas totalement brûlé.

Les règles générales du risque électrique s'appliquent et les mesures semblant les plus évidentes sont :

- Respecter une distance de sécurité si possible de 5m du porteur de lance avec la batterie
- Utilisation du jet diffusé d'attaque
- Prendre garde aux eaux de ruissellement
- Prendre garde aux arcs électriques éventuels et plus particulièrement lors du déblai dans le cas où la batterie n'aurait pas entièrement brûlé (ce diagnostic n'étant pas trivial).

ANNEXES



PRÉFET DU RHÔNE

Service départemental-métropolitain
d'incendie et de secours

Lyon, le 15 novembre 2018

Direction de la prévention et de l'organisation des secours

Groupement réponse aux crises majeures et aux attentats

Affaire suivie par : Cne Cédric PASQUIER
Tél. : 04 72 84 39 54
gema@sdmis.fr

RAPPORT D'ANALYSE

Etude de la toxicité des fumées de feux de batterie Li-ion VDIP de la zone Sud-Est

1. Objet

Participation du VDIP dans le cadre d'un groupe de travail sur les feux de batteries Li-ion. Etude de la toxicité des fumées se dégageant d'un tel feu, qu'il s'agisse de fumées de décomposition ou de combustion. Les essais sur la toxicité se sont déroulés sur trois jours non consécutifs sur le site de VICAT à Chambéry (73)

2. Eléments contextuels

Les essais ont portés sur trois différents types de batterie Li-ion :

- Les cellules « vertes » : produites par la société A123 et composées d'une électrode positive en phosphate de fer (LiFePO_4) et d'une électrode négative en graphite - état de charge de 30 à 50 %
- Les cellules « violettes » et batteries « demi-lunes » : produite par la société Samsung et composées d'une électrode positive en oxyde métallique de type MNC ($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$) et d'une électrode négative en graphite - état de charge 50 % ou plus
- Les packs batterie Li-ion – Alu de 900 W : cellules de voiture Tesla produites par la société Panasonic composées d'une électrode positive de type NCA ($\text{Li-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) et d'une électrode négative en graphite.

Les électrolytes des trois types de batteries sont similaires, ils se composent de LiPF_6 , de carbonate d'éthylène (**EC**) et de carbonate de propylène (**PC**), avec différents additifs propres à chacun.

Trois types de sources d'inflammation ont été testés sur ces batteries :

- par rayonnement
- par brulage
- par surtension.

Photographies des batteries et de l'installation ayant servi aux essais en Annexe 1 de ce rapport.

3. Analyses

3.1 Stratégie d'analyse :

La même stratégie analytique a été utilisée pour tous les types de batterie.

3.1.1 Détection

La détection de certains gaz a été effectuée à l'aide des appareils suivants :

- Cellules électrochimiques acide fluorhydrique/chlorhydrique (HF/HCl), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de soufre (SO₂), acide cyanhydrique (HCN), dioxyde d'azote (NO₂), monoxyde de carbone, dioxyde de carbone (CO₂), sulfure d'hydrogène (H₂S), chlore (Cl₂), ammoniac (NH₃).
- Explosimètre à cellule catalytique.
- Explosimètre à cellule IR.

Les cellules électrochimiques et les explosimètres ont été placés sur une perche de 2 m, pour pouvoir les maintenir dans les fumées le temps nécessaire à la mesure en toute sécurité, le PID et l'AP4C quant à eux ont été tenus à bout de bras pour pouvoir faire les relevés dans les fumées. Les appareils se trouvaient à une distance approximative de la source comprise entre 1.5m et 3 m.

3.1.2 GC-MS

Les prélèvements ont été effectués par le biais de tubes Tenax à l'aide d'une pompe automatique, placés au sein des fumées grâce à une perche puis ramenés dans le VDIP pour analyse. Les méthodes d'analyse par spectrométrie de masse sont décrites dans l'annexe 2 de ce rapport.

3.1.3 IR-TF gaz

Les prélèvements ont été effectués par le biais de canisters placés directement dans les fumées puis ramenés dans le VDIP pour analyse.

Les méthodes d'analyse par spectrométrie infrarouge pour gaz sont décrites dans l'annexe 3 de ce rapport.

3.1.4 IR-TF ATR

Les analyses IR ont été menées sur des projections de matière sous pression (liquide, aérosol et/ou solide), lors de l'explosion des piles, qui ont été récupérées sur une pelle qui fut placée devant le dispositif de brulage pendant un essai.

Les méthodes d'analyse par spectrométrie infrarouge pour solides sont décrites dans l'annexe 4 de ce rapport.

3.1.5 Bandelettes de détection d'ions et papier pH

Le papier pH et les bandelettes de détection pour les ions PO₄³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻ ont été utilisés sur les résidus solides récupérés sur la pelle et solubilisés dans de l'eau.

3.2 Résultats d'analyses des fumées pour les 3 types de batterie

3.2.1 Cas des fumées de combustion

Pour les trois types de batterie, les fumées de combustion (hors phase de libération de gaz) présentent les caractéristiques classiques des fumées de feu. Aucune toxicité particulière autre que celle habituellement présente dans des fumées d'incendie n'a été détectée.

3.2.2 Cellules « vertes »

a) Détection

	HF/HCl	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	HCN	Cl ₂	NO ₂
Min (ppm)	0	7	0	0	0.5	0	0
Max (ppm)	0	15	3	0	1.3	3	0
Nbre de fois mesurées	0	3	1	0	2	2	0
Nbre d'essais	3	3	3	3	2	3	3

On remarque une concentration non négligeable détectée sur la cellule ammoniac (NH₃). Pour les autres gaz les détections étaient très faibles voire inexistantes et peuvent être considérées comme négligeables.

b) GC-MS

Trois produits ont été identifiés lors des deux analyses menés sur le GC-MS, du carbonate de diméthyle (**DMC**), du ethyl methyl carbonate (**EMC**) et du 1-méthylpyrrolidin-2-one.

c) IR-TF

Deux produits ont été identifiés lors des deux analyses sur le spectromètre IR-TF, du carbonate de diméthyle (**DMC**) et de l'ethyl methyl carbonate (**EMC**). La présence d'ammoniac et de 1-méthylpyrrolidin-2-one n'a pas été détectée, ce qui suppose que leurs concentrations restent en dessous des seuils de détection de l'appareil.

d) Conclusion

Ce type de batterie dégage donc en majorité lorsqu'elle est soumise à un flux thermique, du carbonate de diméthyle (**DMC**) et de l'ethyl methyl carbonate (**EMC**). Ces produits sont issus de l'électrolyte ou de sa dégradation. La présence d'ammoniac est quant à elle possible mais en des quantités ne représentant aucune toxicité particulière et reste à vérifier lors d'essais complémentaires.

3.2.3 Cellules « violettes »



a) Détection

	HF/HCl	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	HCN	Cl ₂	CO	NO ₂	LIE (cat)	LIE (IR)
Min (ppm)	0	0	0	1.8	0	0.7	115	0.5	0	0.4
Max (ppm)	3.8	20	22	100	30	10.8	1400	5	17	2.5
Nbre de fois mesurées	1	1	5	6	4	3	6	6	4	4
Nbre d'essais	6	6	9	6	8	3	6	6	5	5

Pour ce type de batterie, on remarque en plus du monoxyde de carbone (CO), la mesure de dioxyde de soufre (SO₂) en quantité non négligeable. La présence de dihydrogène est fortement probable du fait que l'explosimètre à cellule catalytique réagisse 7 fois plus que l'explosimètre à cellule IR. De faibles concentrations de fluorure d'hydrogène (HF) ont été également détectées lors de certains essais mais les mesures ne sont pas reproductibles. La mesure de fluorure d'hydrogène semble être un phénomène aléatoire et non systématique lorsque la batterie est soumise à un flux thermique. Les autres concentrations de gaz détectées sont négligeables.

b) GC-MS

Sur ce type de batterie, la présence de carbonate de diméthyle (**DMC**) et de l'acide méthoxyacétique (dégradation de l'électrolyte) ont été identifiés majoritairement ainsi que de l'ethyl methyl carbonate (**EMC**) en plus faible quantité.

c) IR-TF

Sur les huit essais réalisés sur cette catégorie de batterie, trois produits ont été détectés à chaque fois, le carbonate de diméthyle (**DMC**) et le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂). Le carbonate de diméthyle (**DMC**) étant le produit majoritaire.

Sur plus de la moitié des essais du ethyl methyl carbonate (**EMC**) et du méthane ont également été détectés en quantités moindres.

d) Conclusion

Ce type de batterie dégage donc en majorité lorsqu'elle est soumise à un flux thermique, du carbonate de diméthyle (**DMC**) et de l'acide méthoxyacétique qui proviennent de l'électrolyte.

On retrouve également du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone résultants en partie de la combustion de l'emballage. Sont présents également en plus faibles quantités dans les dégagements gazeux du ethyl methyl carbonate (**EMC**) et du dihydrogène.

La présence de dioxyde de soufre est quant à elle probable et doit être confirmée.

La présence du fluorure d'hydrogène n'a pas été mise en évidence dans les fumées sur l'ensemble des essais à 3 m, laissant supposer une émission non systématique suite à la décomposition de l'électrolyte. De plus les concentrations mesurées restent faibles (à l'air libre).

3.2.4 Pack batterie Li-ion – Alu de 900 W



a) Détection

	HF/HCl	NH3	H2S	SO2	HCN	CL2	CO	NO2	LIE (cat)	LIE (IR)
Min (ppm)	0	0	0	0.8	0	0	0	0	0	0
Max (ppm/LIE)	26.6	5	4	8.1	0	4.2	226	3.5	4	7.2
Nbre de fois mesurées	2	3	1	6	0	3	4	3	1	2
Nbre d'essais	5	6	6	6	5	4	5	6	4	4

On remarque une forte concentration de monoxyde de carbone (CO), ainsi qu'un essai qui présente une forte concentration en acide fluorhydrique (HF). La présence d'acide fluorhydrique dans les fumées est plutôt aléatoire. Du dioxyde de soufre (SO₂) et du dioxyde d'azote (NO₂) ont également été détectés sur la plupart des essais mais en faibles quantités. Les autres gaz sont en quantités négligeables ou leur détection relève d'une interférence possible.

b) GC-MS

Sur ce type de batterie, la présence de l'ethyl methyl carbonate (**EMC**) et du carbonate de diméthyle (**DMC**) a été identifié.

c) *IR-TF*

Sur cinq essais menés sur ce type de batteries, un produit a été détecté à chaque fois, le carbonate de diméthyle (**DMC**).

Sur certains essais, de l'ethyl methyl carbonate (**EMC**) et du monoxyde de carbone ont été détectés en plus faibles quantités

d) *Résidus récupérés sur la pelle*

i. Bandelettes de détection d'ions et papier pH

Moyens de détection	pH	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Résultats	1	> 100 mg/L	> 400 mg/L	0 mg/L	0 mg/L

On remarque la présence d'ions phosphate et sulfate en quantité non négligeable le pH de la solution très acide laisse supposé la présence des formes acides de ces ions, c'est-à-dire, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique.

ii. IR-TF

Du carbonate d'éthylène (**EC**) a été détecté dans les résidus récupérés sur la pelle. D'autres pics présents sur le spectre infrarouge n'ont pas pu être identifiés.

e) *Conclusion*

Ce type de batterie dégage donc en majorité lors de sa combustion, du carbonate de diméthyle (**DMC**) et de l'ethyl methyl carbonate (**EMC**) ainsi que du monoxyde de carbone. La présence de dioxyde de soufre est quant à elle probable de même que celle de dioxyde d'azote mais elles nécessitent d'être confirmées par une autre technique d'analyse. Ces valeurs restent néanmoins faibles et n'entraînent pas de toxicités particulières.

La présence du fluorure d'hydrogène n'a pas été mise en évidence dans les fumées sur l'ensemble des essais à 3 m, laissant supposer une émission non systématique suite à la décomposition de l'électrolyte. De plus les concentrations mesurées restent faibles (à l'air libre).

A été également mis en évidence lors des phases de décompression de la batterie, des projections de matière (solides, liquides, aérosols...) composées essentiellement de carbonate d'éthylène (**EC**), d'ions phosphate (issus de l'électrolyte) et d'ions sulfate provenant sûrement de l'acide phosphorique et sulfurique.

4. Conclusion générale

Le tableau ci-dessous résume les résultats des mesures menées sur les différents types de batterie étudiés confondus.

	Majoritaires	Mesurés en plus faibles quantités	Présence à confirmer	Présence aléatoire
En phase gazeuse - tous les types de batterie	<ul style="list-style-type: none"> ➤ DMC ➤ CO ➤ EMC ➤ CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ H₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ SO₂ ➤ NH₃ 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ HF dans 23 % des cas
Seulement dans les cellules « violettes »	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Acide méthoxyacétique 			
Dans les projections de matière	<ul style="list-style-type: none"> ➤ EC 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ H₃PO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ H₂SO₄ 	

Les fumées émises lors de la rupture de l'évent, lorsque la batterie est soumise, soit à un flux thermique soit à une surtension, sont composées essentiellement de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et **de carbonates**. Les carbonates sont issus soit de l'électrolyte soit de la décomposition de celui-ci. Ces carbonates n'apportent aucune toxicité particulière aux fumées. (FDS de tous les composés du tableau ci-dessus en annexe 6 de ce rapport).

Les gaz toxiques permanents (Cl₂, NO₂, SO₂, HCN, NH₃, H₂S) provenant essentiellement de la décomposition des matières contenant les atomes S, N, Cl restent à des concentrations faibles sauf pour le SO₂ et le HCN. Compte tenu de la technologie utilisée pour réaliser la mesure de ces gaz (cellules électrochimiques) il conviendra de les confirmer par une autre technologie lors d'essais complémentaires.

Pour le fluorure d'hydrogène, sa détection aléatoire (détecté dans moins d'un quart des essais) suggère qu'il n'est pas émis systématiquement lorsque la batterie est soumise à un flux thermique. De plus, sa faible concentration (moins de 30 ppm), mesurée à 3 m de la source, écarte tout danger en milieu ouvert. Il serait judicieux de mesurer sa concentration lors d'une combustion en milieu fermé.

En plus des fumées, des particules solides ou aérosols sont expulsées de la batterie. Ces particules sont composées essentiellement de carbonates mais également d'acide phosphorique et de sulfates. L'acide phosphorique pourrait être expliqué par l'hydratation de l'oxyde de phosphore (P₂O₅), décrit dans la littérature et qui n'a pu être mis en évidence par notre technique d'analyses. Il semblerait donc que ce dernier soit présent suite aux traces d'acides phosphoriques retrouvées sur les résidus solides.



PRÉFET DU RHÔNE

En conclusion, en milieu ouvert, les batteries soumises à un flux thermique ou à une surtension émettent des fumées qui n'apportent aucune toxicité particulière par rapport à des fumées classiques de combustion. Il conviendrait pour confirmer cette première analyse de réaliser des essais en milieu fermé et sur des batteries de plus grosses capacités.

Le Rédacteur

Alexandra DE LA HOZ

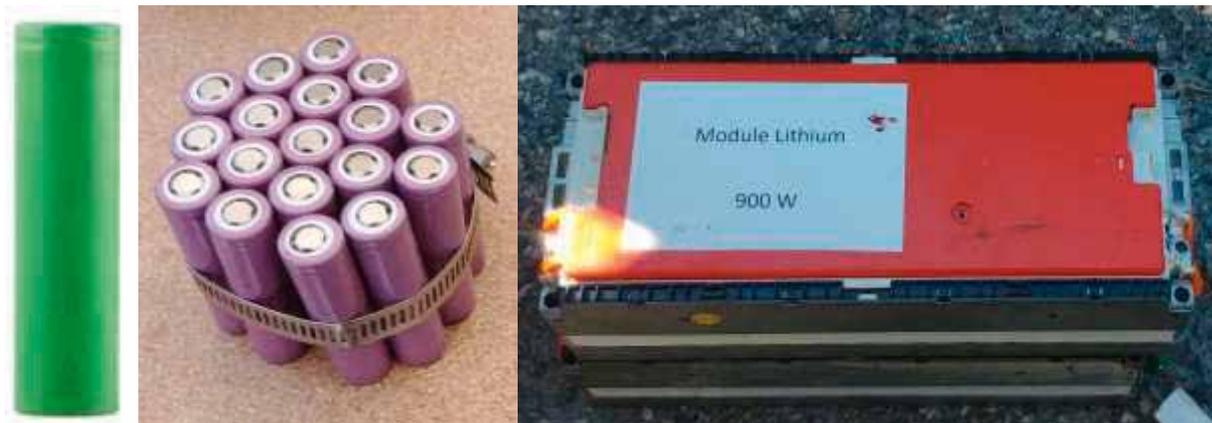
Le Référent VDIP de la zone Sud-Est

Capitaine Cédric PASQUIER

ANNEXE 1 : éléments de contexte des essais



Dispositif mis en place pour les essais



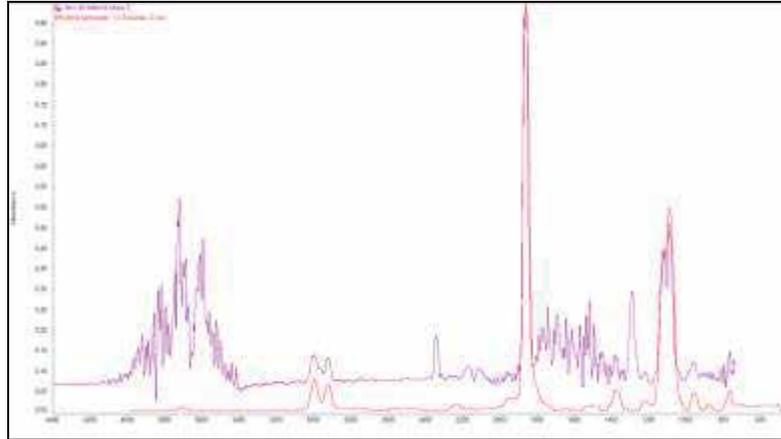
Les 3 types de batterie, de gauche à droite :

Les cellules « vertes »

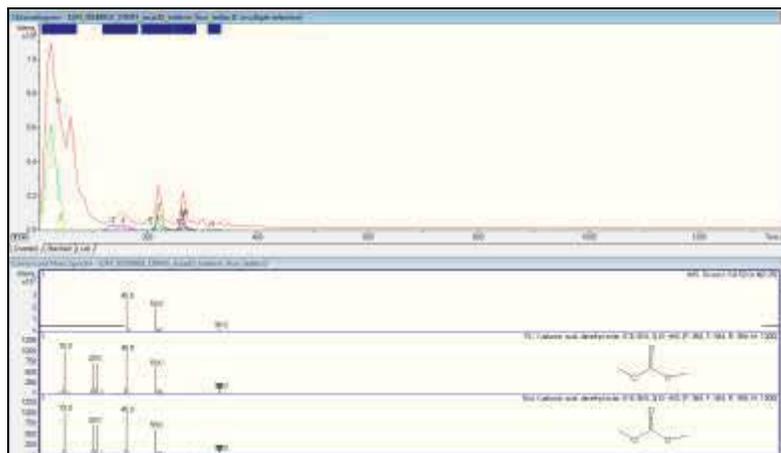
Les cellules « violettes »

Les packs batterie Li-ion – Alu de 900 W

ANNEXE 2 : exemples de spectres avec identification de carbonates



Spectres IR d'un essai sur packs batterie Li-ion – Alu de 900 W (violet) et du carbonate d'éthylène (rouge)



Spectre GC d'un essai sur une cellule « violette » avec identification sur le pic 1 de carbonate de diméthyle (profils MS sous le spectre GC)



PRÉFET DU RHÔNE

ANNEXE 3 : protocole d'analyse des gaz

Analyse par GC-MS

L'appareil d'analyse est un couplage TD-GC-MS BRUKER E2M.

L'analyse par TD-GC-MS est réalisée dans les conditions suivantes :

- Gaz vecteur : air.
- La thermo désorption du tube de prélèvement se fait pendant 60 s à 240 °C.
- La séparation est effectuée sur colonne capillaire phase apolaire MXT1 de longueur 15 m, diamètre interne 0,32 mm et 5 µm d'épaisseur de phase.

Le programme de température de la colonne est notre programme routinier utilisé en intervention afin de réellement évaluer notre protocole en nous rapprochant le plus des conditions réelles :

- 25 °C / min de 45 à 100 °C.
- 35 °C / min de 100 à 220 °C.
- Palier de 15 minutes à 220 °C.

L'analyse se fait au niveau du détecteur de masse E2M par balayage des masses de 45 à 350 (EI = 70 eV, analyseur quadripolaire et source à 120°C).

Les spectrothèques utilisées pour l'identification sont la NIST et la CWAlib fournis par BRUKER.



PRÉFET DU RHÔNE

ANNEXE 4 : protocole d'analyse des gaz

Analyse par spectrométrie IRTF

L'IRTF du SDMIS est destiné en priorité à l'identification de composés gazeux toxiques suite à un accident ou un attentat chimique. Il s'agit d'un spectromètre Nicolet IS10 (Thermofisher) présentant les caractéristiques suivantes :

- Séparatrice en KBr/Ge.
- Linéarité de 0 à 3 unités d'absorbance.
- Résolution minimale 0,5 cm⁻¹.
- Vitesse de balayage allant de 0,15 à 3,7 cm.s⁻¹.

Ce spectromètre est équipé d'une installation permettant l'analyse et le prélèvement de gaz ou de vapeur.

La cellule à gaz présente les caractéristiques suivantes :

- Le volume de la cellule est de 200 mL.
- Le trajet optique est de 2 m, à réflexions multiples.
- Le domaine de transmission s'étend de 740 cm⁻¹ à 4400 cm⁻¹.



PRÉFET DU RHÔNE

ANNEXE 5 : protocole d'analyse des solides

Analyse par spectrométrie IRTF ATR

L'IRTF ATR du SDMIS est destiné à l'identification de solides ou liquides suite à un accident ou un attentat chimique. Il s'agit d'un spectromètre Mobile IR (Bruker) présentant les caractéristiques suivantes :

- Cristal en diamant avec une zone d'ombre entre 2100 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} .
- Plage d'analyse comprise entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .



Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

PRÉFET DU RHÔNE

ANNEXE 6 : Fiches de sécurité

Fiches au format PDF en pièces jointes.



PRÉFET DU RHÔNE

Service départemental-métropolitain
d'incendie et de secours

Direction de la prévention et de l'organisation des secours

Groupement réponse aux crises majeures et aux attentats

Lyon, le 26 juin 2020

Affaire suivie par : Cne Cédric PASQUIER
Tél. : 04 72 84 39 54
gema@sdmis.fr

RAPPORT D'ANALYSE

Etude de la toxicité des fumées de feux de batterie Li-ion VDIP de la zone Sud-Est

1. Objet

Dans le cadre du groupe de travail sur les feux de batteries Li-ion, le VDIP a participé à l'étude de la toxicité des fumées se dégageant d'un tel feu, qu'il s'agisse de fumées de décomposition ou de combustion. Une première série d'essais menée en 2018 n'a révélé aucune toxicité particulière par rapport à des fumées classiques de combustion. Un complément à ses analyses avait alors été envisagé pour étudier notamment la toxicité en milieu clos. Les essais menés en mars 2020 interviennent dans ce cadre et apporte des éléments complémentaires à ceux de 2018.

2. Eléments contextuels

Les essais ont porté sur deux différents types de batterie Li-ion déjà étudiées lors des essais de 2018 :

- Les batteries quart de lune d'une part, produites par la société Samsung et composées d'une électrode positive en oxyde métallique de type MNC ($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$) et d'une électrode négative en graphite - état de charge 50 % ou plus.
Le but de ces essais étant d'analyser plus en détail la composition des fumées banches denses.
- Les packs batterie Li-ion d'autre part, cellules de voiture Tesla produites par la société Panasonic composées d'une électrode positive de type NCA ($\text{Li-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) et d'une électrode négative en graphite.
Le but de cet essai étant à la fois de vérifier si l'inflammation d'une batterie Li-ion est plus toxique en milieu confiné qu'en milieu ouvert et de comparer la toxicité des fumées entre une batterie de faible capacité et une batterie de grosse capacité.

Trois types de sources d'inflammation ont été testés sur ces batteries :

- Par surtension.
- Par brulage.
- Par écrasement.



PRÉFET DU RHÔNE

3. Analyses

3.1 Stratégie d'analyse

3.1.1 Détection

La détection de certains gaz a été effectuée à l'aide des appareils suivants :

- Cellules électrochimiques acide fluorhydrique/chlorhydrique (HF/HCl), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de soufre (SO₂), acide cyanhydrique (HCN), dioxyde d'azote (NO₂), monoxyde de carbone, dioxyde de carbone (CO₂), sulfure d'hydrogène (H₂S), chlore (Cl₂), ammoniac (NH₃).
- Explosimètre à cellule catalytique.
- Explosimètre à cellule IR.

Les cellules électrochimiques et les explosimètres ont été placés sur une perche de 2 m, pour pouvoir les maintenir dans les fumées le temps nécessaire à la mesure en toute sécurité. Le PID et l'AP4C quant à eux, ont été tenus à bout de bras pour pouvoir faire les relevés dans les fumées. Les appareils se trouvaient à une distance approximative de la source comprise entre 1,5 m et 3 m.

3.1.2 GC-MS

Les prélèvements ont été effectués par le biais de tubes Tenax à l'aide d'une pompe automatique, placés au sein des fumées grâce à une perche puis ramenés dans le VDIP pour analyse.

Pour un essai, le condensat de fumées blanches fut analysé par dissolution dans l'eau et adsorption sur un SBSE.

Les méthodes d'analyse par spectrométrie de masse sont décrites dans l'annexe 2 de ce rapport.

3.1.3 IR-TF gaz

Les prélèvements ont été effectués par le biais de canisters placés directement dans les fumées puis ramenés dans le VDIP pour analyse.

Les méthodes d'analyse par spectrométrie infrarouge pour gaz sont décrites dans l'annexe 3 de ce rapport.

3.2 Résultats d'analyses

3.2.1 Les batteries quart de lune

Trois batteries quart de lune ont servi à ces essais. L'une a été mise en surtension (batterie 1), les deux autres ont subi un choc suite à la chute d'une boule de pétanque d'une vingtaine de mètres (batteries 2 et 3). Les analyses sur la batterie 3 ont été menées après extinction des flammes.

a) Caractérisation des fumées de combustion – fumées blanches

Les fumées de combustion ont été analysées par IR Gaz lors du test sur la batterie 1. Elles présentent une forte concentration en électrolyte : carbonate de diméthyle (**DMC**) et carbonate d'éthyle et méthyle (**EMC**).

b) Caractérisation des fumées blanches denses – rejets ponctuels

Pour la batterie 1, les fumées blanches ont été analysées avant et après explosion de la cellule. En revanche, pour la batterie 2 elles ont été analysées uniquement avant explosion de la cellule et pour la batterie 3 seulement après extinction du feu.

Détection

	PID	HCN	CO	NO ₂	LIE (cat)	LIE (IR)
Batterie 1 avant explosion	63	NR	NR	0	NR	NR
Batterie 1 après explosion	250	0	80	0	NR	NR
Batterie 2	NR	0,8	70	5,7	60-80 %	35 %
Batterie 3 après extinction	NR	NR	- NR	- NR	- NR	- NR

NR = Non réalisé

On remarque la présence de composés organiques volatiles en concentration non négligeable. Une faible concentration d'acide cyanhydrique a également été mesurée sur la batterie 2. Les mesures par explosimètre mettent en avant la présence de dihydrogène dans les fumées.

GC-MS

Trois analyses par GC-MS ont été menées sur des prélèvements par tubes TENAX. Deux sur la batterie 1 (une avant explosion l'autre après) une sur la batterie 2

Produits identifiés au GC-MS		
	Majoritaires	Minoritaires remarquables
Batterie 1 avant explosion	HAP à 12 carbones (1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydrobiphényle ou cyclohexylbenzène) Carbonate de diméthyle (DMC) Carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) Péroxyde de diéthyle	Styrène (environ 2 ppm) Naphtalène (environ 0,01 ppm)
Batterie 1 après explosion	HAP à 12 carbones (1,2,3,6,7,8,8a,8b-octahydrobiphényle ou cyclohexylbenzène) Carbonate de diméthyle (DMC) Carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) Péroxyde de diéthyle	Styrène (environ 2 ppm) Biphényle Naphtalène (environ 0,01 ppm) Fluorène
Batterie 2	Carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) Carbonate de diméthyle (DMC) Octanol Décanol Styrène Nonanol Décane Xylène (environ 24 ppm) Oxalate de di-6-ethyloct-3-yl	Succinonitrile Benzène (environ 22 ppm) Toluène (environ 10 ppm) Acide benzoïque Composés lourds aliphatiques Naphtalène (environ 2 ppm) HAP

Dans les fumées prélevées, on remarque la présence des électrolytes à chaque analyse ainsi que de composés organiques lourds (d'hydrocarbures aliphatiques et d'alcool), des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) caractéristiques d'une combustion. Ces composés sont équivalents à ceux trouvés dans des fumées de combustions classiques.

IR gaz

L'analyse par IR gaz a été menée sur la batterie 2. Il a été identifié du carbonate de diméthyle (**DMC**), de l'éthyl méthyl carbonate (**EMC**), du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO₂) en grande quantité. Ces résultats concordent avec ceux de 2018.

SBSE

Le condensat des fumées blanches s'échappant de la batterie 2 après le choc a été récupéré dans un bécher et analysé par GC-MS à l'aide d'un SBSE.

L'analyse met en avant la présence de nombreux composés organiques aliphatiques ainsi que quelques alcools avec des chaînes carbonés entre 10 et 20 carbones. De l'oxalate d'isobutyle et d'octadécyle a également pu être identifié. Ce dernier résulte certainement de la recombinaison de l'oxalate de di-6-ethyloct-3-yl lors du refroidissement des fumées. Ces composés ne présentent pas de toxicité particulière.

c) Caractérisation des fumées après extinction

GC-MS

Une analyse par GC-MS a été menée sur les fumées de la batterie 3 après extinction du feu.

Produits identifiés au GC-MS		
	Majoritaires	Minoritaires remarquables
Batterie 3 après extinction	<p>Succinonitrile</p> <p>2-butanol</p> <p>Octanol</p> <p>Xylène</p> <p>Naphtalène</p> <p>Benzène (environ 5 ppm)</p> <p>Styrène</p> <p>Carbonate de diméthyle (DMC)</p> <p>Carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC)</p>	<p>Oxalate de di-6-ethyloct-3-yl</p> <p>Acénaphthylène</p> <p>HAP lourds</p> <p>Composés lourds aliphatiques</p> <p>Toluène (environ 1 ppm)</p> <p>Ethanethiol</p>

Dans les fumées prélevées, on remarque la présence des électrolytes à chaque analyse ainsi que de composés organiques lourds (d'hydrocarbures aliphatiques et d'alcool), des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) caractéristiques d'une combustion. Ces composés sont équivalents à des fumées de combustions classiques

Seule la présence de succinonitrile dans le spectre de la batterie 3 laisse supposer une production possible d'acide cyanhydrique après l'extinction de la batterie.

d) Conclusion

Les fumées blanches et denses observées pendant les essais sont essentiellement composés d'électrolyte et de CO₂ ainsi que de composés organiques caractéristiques des fumées de combustion.

Il est probable que de l'hydrogène soit également présent en petite quantité.

En fonction de la source d'inflammation, d'autres composés vont être relargués. Un hydrocarbure aromatique polycyclique à 12 carbones et du peroxyde de diéthyle lorsque la batterie est en surtension et de l'oxalate de di-6-ethyloct-3-yl lorsque qu'elle subit un choc.

Lors de l'extinction à l'eau de la batterie, la présence de succinonitrile laisse supposer une production d'acide cyanhydrique.

3.2.2 Les packs batterie Li-ion – Alu de 900 W

Un nombre important de packs batterie Li-ion ont été placés dans une armoire elle-même enfermée dans un caisson. Dans ce caisson, les batteries ont subi un fort rayonnement thermique. Sur cet essai, seule la concentration d'HF a été mesurée par une trouée à hauteur d'homme et par laquelle s'échappaient les fumées.

	HF
Concentration	Au moins 30 ppm

Le détecteur HF saturant à 30 ppm, il n'est pas possible avec les moyens à disposition dans le VDIP d'avoir une estimation plus précise des concentrations dans le caisson.

4. Conclusion générale

Le tableau ci-dessous résume les résultats des mesures menées sur les différents types de batterie étudiés.

	Produits majoritaires
Batterie quart de lune en surtension avant explosion	DMC EMC HAP à 12 carbones Peroxyde de diéthyle H ₂
Batterie quart de lune en surtension après explosion	DMC EMC HAP à 12 carbones Peroxyde de diéthyle H ₂

PRÉFET DU RHÔNE

Batterie quart de lune ayant subi un choc violent avant extinction	DMC EMC CO CO2 Oxalate de di-6-ethyloct-3-yl H ₂
Batterie quart de lune ayant subi un choc violent après extinction	DMC EMC Succinonitrile Oxalate de di-6-ethyloct-3-yl H ₂
Batteries grandes capacités (packs batterie Li-ion – Alu de 900 W) en milieu fermé soumises à un flux thermique	Présence d'HF

En conclusion, selon la source d'inflammation, la composition des fumées diffère. Néanmoins, elles n'apportent aucune toxicité particulière par rapport à des fumées de combustion classiques.

L'émission de gaz blanc dense a été caractérisé comme un mélange d'Électrolyte et de CO2.

La présence de Succinonitrile laisse supposer la production d'acide cyanhydrique dans les fumées après la phase d'extinction.

En milieu fermé, le feu de plusieurs dizaines de batterie dans un volume de 20 m3 a indiqué la présence d'au moins 30 ppm d'HF.

Le rédacteur



Alexandra DE LA HOZ

Le référent VDIP de la zone Sud-Est



Capitaine Cédric PASQUIER

ANNEXE 1 : éléments de contexte des essais



Les 2 types de batterie, de gauche à droite :
Les cellules « violettes » éléments des batteries quart de lune
Les packs batterie Li-ion – Alu de 900 W



Dispositif mis en place pour tester les batteries quart de lune au choc
A gauche, en rouge la batterie et en vert le conduit par lequel arrive la boule de pétanque
A droite, caméra thermique placée devant la batterie en combustion suite au choc

ANNEXE 2 : protocole d'analyse des gaz

Analyse par GC-MS

L'appareil d'analyse est un couplage TD-GC-MS BRUKER E2M.

L'analyse se fait au niveau du détecteur de masse E2M par balayage des masses de 45 à 350 (EI = 70 eV, analyseur quadripolaire et source à 120°C).

Les spectrothèques utilisées pour l'identification sont la NIST et la CWAlib fournis par BRUKER.

➤ ***L'analyse par TD-GC-MS pour un tube TENAX est réalisée dans les conditions suivantes :***

- Gaz vecteur : air.
- La thermo désorption du tube de prélèvement se fait pendant 60 s à 240 °C.
- La séparation est effectuée sur colonne capillaire phase apolaire MXT5 de longueur 12 m, diamètre interne 0,32 mm et 5 µm d'épaisseur de phase.

Le programme de température de la colonne est notre programme routinier utilisé en intervention afin de réellement évaluer notre protocole en nous rapprochant le plus des conditions réelles :

- 25 °C / min de 45 à 100 °C.
- 35 °C / min de 100 à 220 °C.
- Palier de 15 minutes à 220 °C.

➤ ***L'analyse par TD-GC-MS pour un SBSE est réalisée dans les conditions suivantes :***

- Gaz vecteur : air.
- La thermo désorption du tube de prélèvement se fait pendant 60 s à 240 °C.
- La séparation est effectuée sur colonne capillaire phase apolaire MXT1 de longueur 15 m, diamètre interne 0,32 mm et 5 µm d'épaisseur de phase.

Le programme de température de la colonne est notre programme routinier utilisé en intervention afin de réellement évaluer notre protocole en nous rapprochant le plus des conditions réelles :

- 25 °C / min de 45 à 100 °C.
- 35 °C / min de 100 à 220 °C.
- Palier de 15 minutes à 220 °C.



PRÉFET DU RHÔNE

ANNEXE 3 : protocole d'analyse des gaz

Analyse par spectrométrie IRTF

L'IRTF du SDMIS est destiné en priorité à l'identification de composés gazeux toxiques suite à un accident ou un attentat chimique. Il s'agit d'un spectromètre Nicolet IS10 (Thermofisher) présentant les caractéristiques suivantes :

- Séparatrice en KBr/Ge.
- Linéarité de 0 à 3 unités d'absorbance.
- Résolution minimale 0,5 cm⁻¹.
- Vitesse de balayage allant de 0,15 à 3,7 cm.s⁻¹.

Ce spectromètre est équipé d'une installation permettant l'analyse et le prélèvement de gaz ou de vapeur.

La cellule à gaz présente les caractéristiques suivantes :

- Le volume de la cellule est de 200 mL.
- Le trajet optique est de 2 m, à réflexions multiples.
- Le domaine de transmission s'étend de 740 cm⁻¹ à 4400 cm⁻¹.



PRÉFET DU RHÔNE

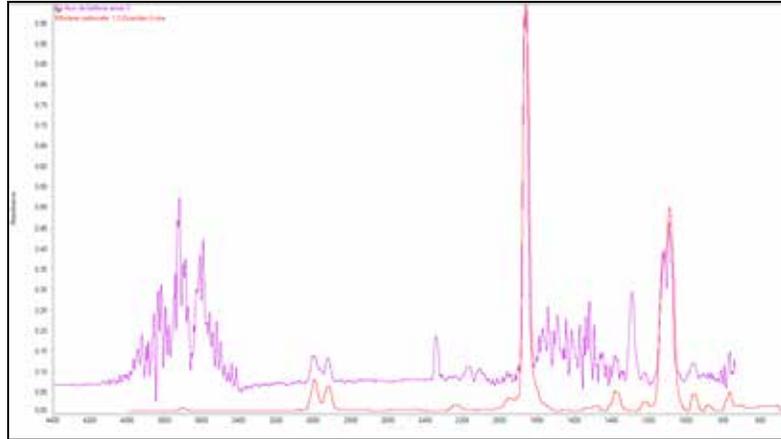
ANNEXE 4 : protocole d'analyse des solides

Analyse par spectrométrie IRTF ATR

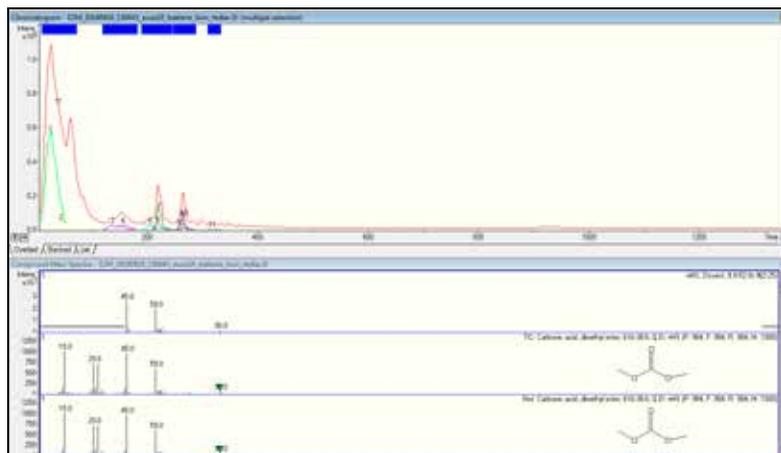
L'IRTF ATR du SDMIS est destiné à l'identification de solides ou liquides suite à un accident ou un attentat chimique. Il s'agit d'un spectromètre Mobile IR (Bruker) présentant les caractéristiques suivantes :

- Cristal en diamant avec une zone d'ombre entre 2100 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} .
- Plage d'analyse comprise entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

ANNEXE 5 : exemples de spectres avec identification de carbonates



Spectres IR d'un essai sur packs batterie Li-ion – Alu de 900 W (violet) et du carbonate d'éthylène (rouge)



Spectre GC d'un essai sur une cellule « violette » avec identification sur le pic 1 de carbonate de diméthyle (profils MS sous le spectre GC)



PRÉFET DU RHÔNE

ANNEXE 6 : fiches de sécurité

Fiches au format PDF en pièces jointes.



**DIRECTION GÉNÉRALE
DE LA SÉCURITÉ CIVILE
ET DE LA GESTION DES CRISES**



*Service Départemental
d'Incendie et de Secours
de la Savoie*

