



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 213996 - 2761939 - v1.0

27/05/2024

Profil de risque des batteries Li-ion LFP

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION INCENDIE DISPERSION EXPLOSION

Rédaction : GAYA Caroline ; BORDES ARNAUD; LECOCQ AMANDINE

Vérification : LESAGE JEROME; MARLAIR GUY; DELBAERE THIERRY

Approbation : Document approuvé le 26/06/2023 par BOUET REMY

Table des matières

Abréviations	4
1 Introduction et contexte	5
La technologie Li-ion connaît actuellement un fort développement et est au	5
2 Accidentologie	6
2.1 Accidentologie dans le domaine de l'électromobilité	6
2.2 Accidentologie dans le domaine stationnaire	6
3 Réactivité des batteries Li-ion LFP	8
3.1 Stabilité thermique	8
3.2 Risque thermique	8
3.2.1 Chaleur produite lors de l'emballement thermique	8
3.3 Risque de production de fumées dangereuses (toxicité, corrosivité, impact environnemental) 11	
3.3.1 Description des fumées générées par l'emballement thermique du LFP	11
3.3.2 Risque de combustion des gaz	12
3.3.3 Risque de formation d'atmosphère explosive	12
3.3.4 Risque toxique	13
4 Facteurs influençant la réaction de batteries LFP	15
4.1 Origine de la défaillance (moyen d'initiation de l'emballement thermique)	15
4.2 Format cellule	15
4.3 Etat de charge	16
4.4 Vieillessement	16
4.5 Niveau d'intégration	16
5 Conclusion	18
6 Références	19

Abréviations

FEC : Fractionnal Effective Concentration – Concentration effective fractionnelle

HRR : Heat Release Rate – Taux de dégagement de Chaleur

LIE : Limite Inférieure d'Explosivité

LES : Limite Supérieure d'Explosivité

LFP : Oxyde de Lithium Fer Phosphate

NCA : Oxyde de Nickel Cobalt Aluminium

NMC : Oxyde de Nickel Manganèse Cobalt

PNEC : Predicted Non Effect Concentration - valeur seuil calculée à partir de laquelle un effet sur l'environnement est observé

SOC : State of Charge - Etat de Charge

THR : Total Heat Release – Energie Totale Emise

TR: Thermo Runaway – Emballement thermique

VCE: Vapour Cloud Explosion

1 Introduction et contexte

La technologie Li-ion connaît actuellement un fort développement et est au centre de l'attention de la plupart des acteurs du secteur du stockage d'énergie par voie électrochimique.

Pour satisfaire les besoins spécifiques des applications variées en termes de coûts et de performances, et selon le savoir-faire des fabricants, plusieurs variantes de batteries Li-ion ont été développées et sont présentes sur le marché.

Ces variantes se distinguent par la composition de leur électrolyte, la chimie des électrodes (anode ou cathode), le type de séparateur utilisé ou encore le format des cellules produites (pouch, cylindrique, prismatique). Chacune de ces variations aura un impact plus ou moins important sur le comportement des cellules en situation abusive et donc *in fine*, sur la sécurité du système intégrant ces cellules.

Parmi les chimies de cathodes existantes, trois familles se distinguent et représentent une très grande partie du marché : le NMC (Nickel, Manganèse, Cobalt) et ses sous-variantes (selon les proportions des oxides métalliques lithiés concernés), le LFP (Lithium, Fer, Phosphate) et le NCA (Nickel, Cobalt, Aluminium). La chimie LFP a une densité énergétique moins élevée que le NMC et le NCA mais a un coût de production plus faible et, de nombreux fabricants mettent en avant des gains supposés en termes de sécurité.

Cette note s'intéresse ainsi aux cathodes LFP et aux conséquences de l'utilisation de cette chimie de cathode sur le profil de risque des cellules et systèmes de batteries Li-ion. Après avoir présenté des éléments d'accidentologie, la réactivité et les risques associés aux batteries Li-ion LFP seront détaillés et comparés aux autres chimies de cathodes. Enfin, les paramètres pouvant affecter la réaction de ces batteries seront présentés.

2 Accidentologie

De nombreux accidents impliquant des batteries Li-ion LFP menant à un feu ou une explosion ont été répertoriés pour des applications mobiles et stationnaires. Il ne s'agit pas ici de lister de manière exhaustive les accidents mais d'extraire les principaux enseignements liés à cette technologie.

2.1 Accidentologie dans le domaine de l'électromobilité

Un certain nombre de cas d'incendies de véhicules électriques légers et de bus électriques équipés de batteries Li-ion LFP ont été recensés en Chine entre 2008 et 2022. A noter que la chimie LFP est très largement déployée pour ce type d'application en Chine.

Les causes de **ces incendies** sont multiples :

- Incendies consécutifs à une collision (incendie d'un Taxi à Shenzhen, Chine en 2012),(1)
- surchauffe de la batterie Li-ion LFP (au moins 4 cas recensés en Chine sur des voitures électriques),(2),
- défaillance du BMS qui n'aurait pas arrêté la charge et aurait provoqué la surcharge du pack batterie Li-ion LFP jusqu'à emballement thermique et feu (Bus électrique Wuzhou Dragon - Shenzhen 2015 (3) / cause suspectée de l'incendie du bus électrique Olectra à Hyderabad en Inde en 2022),
- court-circuit de la batterie (Bus électrique Wuzhou Dragon – 2016 / cause suspectée mais pas confirmée de l'incendie du dépôt de bus à Pékin - Crab Island en 2017),

Onze incendies de véhicules électriques fabriqués par le leader automobile chinois utilisant la technologie LFP ont été recensés entre 2020 et 2022. La cause de ces incendies demeure inconnue.

Au moins un cas de *Vapour Cloud Explosion* (VCE) (qui correspond à l'inflammation du nuage de gaz émis par la batterie) a été recensé en Chine (Tongling) sur un bus électrique dans un tunnel le 26 août 2018.

2.2 Accidentologie dans le domaine stationnaire

Au moins dix accidents impliquant des batteries de chimie LFP ont été recensés pour les applications stationnaires. Ces accidents sont répertoriés en Annexe. Certains ont mené à des incendies (Port Angeles, 2013, Standish 2021, LaSalle County 2021, Neuhardenberg 2021, ...), d'autres à des explosions (comme suite à l'inflammation d'ATEX) suivies d'incendies (Brisbane 2020, Perles et Castelet, 2020, Beijing 2021). Certains de ces incidents sont détaillés dans la note Ineris-204512-2707374-v1.0.(4).

Les causes de l'accident de Beijing (Pékin) en 2021 ont été dévoilées récemment. Pour rappel, le 16 avril 2021, alors que les sapeurs-pompiers intervenaient sur un feu sur la partie Sud d'un système Li-ion de 25 MWh associé à des panneaux solaires en toiture de 1,4 MW et alimentant 94 points de charge de véhicules électriques, dans un centre commercial de Beijing, une explosion s'est produite sur la partie Nord de l'installation entraînant la mort de 2 sapeurs-pompiers, un blessé et un disparu (un employé de l'installation).

L'incendie dans le bâtiment sud aurait pour origine un court-circuit interne de la batterie LFP, selon le rapport d'investigation accessible, lequel aurait provoqué son emballement thermique. La cause de l'explosion dans le bâtiment nord est attribuée à l'émission de composants combustibles et inflammables générés par l'incendie dans le bâtiment sud qui ont pénétré dans la salle de stockage d'énergie du bâtiment nord à travers la tranchée du câble souterrain. Les émissions générées se sont mélangées à l'air pour former un mélange de gaz explosif (ATEX), qui a explosé en présence d'étincelles (5).

En résumé, l'analyse de l'accidentologie montre que des phénomènes dangereux (incendie, explosion, émission de gaz toxiques, etc.) pouvant entraîner des effets importants peuvent se produire sur des systèmes batterie de chimie LFP quelle que soit l'application (électromobilité, stationnaire, etc.).

3 Réactivité des batteries Li-ion LFP

Les batteries Li-ion LFP (LiFePO_4) sont souvent présentées comme étant plus sûres que d'autres chimies de cathode Li-ion (ex : NCA, NMC, LMO, etc.) compte tenu de leur plus faible densité d'énergie. A moindre énergie embarquée, une plus faible réactivité lors de l'emballage thermique est supposée. Bien que cette chimie présente des différences de réactivité et d'effets en situation abusive, le risque d'emballage thermique reste pourtant bien présent et la réactivité et les risques associés à l'emballage thermique de batteries LFP sont réels.

3.1 Stabilité thermique

Un paramètre important pour évaluer le risque d'emballage thermique et de propagation associé à une technologie est la température à laquelle la première réaction exothermique notable se produit (notée T_{onset}). Selon ce paramètre, les batteries Li-ion avec des cathodes LFP commencent à réagir à une température (T_{onset}) plus élevée que d'autres chimies Li-ion.

Ainsi, on retrouve par ordre croissant de stabilité thermique les cathodes Li-ion : LiCoO_2 (LCO) < $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) < $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) < LiFePO_4 (LFP) (6). Cette stabilité est directement attribuée dans la littérature scientifique à la nature chimique du matériau LFP (7) et notamment à la stabilité du groupement « phosphate » dans lesquelles les énergies de dissociation des liaisons oxygène sont plus importantes que dans le cas des mélanges d'oxydes de transition utilisés dans les matières actives des cathodes NMC par exemple.

Toutefois, cette apparente fenêtre de stabilité est à nuancer puisque la température de déclenchement de l'emballage thermique (T_{onset}) peut fortement diminuer avec l'état de la batterie et diverses données d'environnement. A titre d'exemple, Golubkov *et al.* ont rapporté une T_{onset} de 80 °C pour des batteries en état de surcharge (8) contre les 200 °C en état neuf observé par Yuan *et al.* (9). Ainsi, le seul gain de stabilité thermique des matières actives de la cathode dans les batteries LFP ne constitue pas une barrière de sécurité efficace contre le risque d'emballage thermique des batteries Li-ion présentant cette chimie de cathode.

De surcroît, une fois l'emballage thermique déclenché, la réactivité des batteries LFP peut être violente et/ou s'étaler dans le temps (10), conduisant à de nombreux risques : dégagement thermique, explosion (VCE), toxique.

3.2 Risque thermique

3.2.1 Chaleur produite lors de l'emballage thermique

Lorsqu'une batterie au Li-ion part en emballage thermique, une production de chaleur est induite. Dans le cas des batteries Li-ion LFP cette production de chaleur se caractérise comme nous allons le décrire dans le présent document par :

- Une libération de phase gazeuse chaude,
- Une augmentation de la température de la cellule,
- Une forte libération d'énergie comparée à l'énergie électrique stockée dans ces accumulateurs.

Ces trois paramètres, communs à l'ensemble des chimies Li-ion, ne sont pas systématiquement inférieurs dans le cas des chimies LFP et, dans certains cas peuvent même être plus importants.

3.2.1.1 Risques thermiques liés à la phase gazeuse

Lors de l'emballage thermique des gaz sont émis. Avec leur éjection s'accompagne un dégagement thermique lié à leur température.

En l'absence de combustion, les gaz émis lors de l'emballage thermique de batteries Li-ion LFP ont une température du même ordre de grandeur (250-300°C), voir plus élevée que certaines chimies considérées pourtant comme très réactives vis-à-vis de l'emballage thermique. Ainsi, Yuan *et al.* ont mesuré des températures de gaz pour le LFP de 275 °C qui se révèlent plus élevées que celles avec du LTO (245 °C) ou encore certains NMC (NMC 1 - 244°C et NMC 2 - 313 °C) (9).

En cas de combustion des gaz, qui peut être observée lors de l'emballage thermique au niveau cellule, module et pack, les valeurs de température de gaz précédemment décrites sont largement dépassées. Ainsi, la température de flamme de la phase gazeuse peut excéder les 850 °C comme rapporté par Peng *et al.* lors des essais de surchauffe sur cellules LFP 68 Ah) (11).

Cette combustion des gaz est responsable d'une part importante de l'énergie thermique libérée en cas d'emballage thermique. Comme cela sera discuté en 3.3.2, l'inflammation des gaz issus d'une batterie Li-ion LFP est loin d'être systématique au niveau cellule mais demeure possible et est souvent observée de manière plus significative à plus grande échelle (pack, système).

3.2.1.2 Risques thermiques liés à la phase solide

Un paramètre important pour la propagation de l'emballage thermique est la température du corps des cellules. En emballage thermique, la température maximale du corps de cellule de batteries Li-ion LFP est généralement plus faible que pour d'autres chimies de batteries mais reste non négligeable (400-600°C). A titre d'exemple, température maximale corps de cellule observée par Yuan *et al.* demeure plus faible pour le LFP que celle du NMC mais n'en reste pas moins importante vis-à-vis du risque thermique (LFP : 399 °C vs. NMC1 et NMC2 : 835 °C et 998 °C) (9).

Dans d'autres études, les températures maximales enregistrées se rapprochent davantage de celles des autres chimies Li-ion :

- 386 °C pour des essais de surchauffe sur cellule LFP 7 Ah pouch sous atmosphère azote (12),
- 457 °C pour des essais ARC sur cellule LFP 26650 (7),
- 496 °C pour des essais ARC sur cellule LFP 26650 (13),
- 733 °C pour des essais ARC sur des cellules LFP 18650 (14),
- 775 °C pour des essais de chauffe externe sur cellule LFP 18650 (15).

Tout comme pour la chaleur dégagée par les gaz, la combustion joue ici aussi un rôle critique. Les températures supérieures à 600 °C enregistrées avec des cellules Li-ion LFP sont en effet le résultat d'une combustion.

Dans les scénarios où une combustion a lieu, la chimie de la cathode n'est plus le paramètre prédominant pour les émissions thermiques. Ainsi, Rappsilber *et al.* attribuent la majorité de l'énergie produite à de la combustion à l'électrolyte et non à la nature de la cathode ce qui explique en partie les températures communes à toutes les chimies de batteries Li-ion (où les mêmes types d'électrolytes sont utilisés).

3.2.1.3 Risque thermique associé à la libération d'une forte quantité d'énergie

La libération de l'énergie thermique est souvent mesurée par deux paramètres :

- le HRR (Heat Release Rate ou taux de dégagement de chaleur), correspondant à une puissance thermique instantanée,
- le THR (Total Heat Release ou énergie totale libérée).

En cas de réaction de combustion, les valeurs de HRR en kW/Wh et THR en kJ/Wh des batteries Li-ion LFP peuvent se révéler supérieures aux autres chimies de batteries Li-ion classiques. Ghiji *et al.* concluent ainsi que les batteries Li-ion LFP et LCO ont des HRR supérieurs aux batteries Li-ion NMC (respectivement 1245 W/Wh pour du LFP, 375 W/Wh pour LCO et 446 et 650 W/Wh pour deux types de NMC) (16).

En parallèle, l'énergie totale libérée (THR) lors de l'emballage thermique des batteries LFP dans un scénario de combustion est remarquable comparée à l'énergie électrique stockée dans la batterie comme mis en avant par l'analyse croisée des valeurs de THR trouvées dans la littérature par Rappsilber *et al.* (17). Le THR du LFP apparaît d'autant plus important lorsqu'il est comparé à celui des autres chimies Li-ion, quel que soit le format de cellule pris en compte.

Ainsi pour le LFP est rapporté comme THR maximal : plus de 60 kJ/Wh en format cylindrique, environ 70 kJ/Wh en format pouch et plus de 110kJ/Wh en format prismatique (contre respectivement pour toutes les autres chimies rapportés dans l'étude 30 kJ/Wh, 50kJ/Wh et 25-30 kJ/Wh) (17). Il est à noter

tout de même une grande disparité des valeurs observées dans la littérature, particulièrement pour la chimie LFP.

Les résultats Ineris sur l'étude du HRR et THR tendent à nuancer les tendances observées par Rappsilber *et al.* (avec des cellules LFP un peu moins réactive). En considérant l'ensemble des énergies thermiques pouvant être libérées, une valeur moyenne de THR de 39,2 kJ/Wh pour le NMC et de 38,9 kJ/Wh pour le LFP ont été observées à l'Ineris.

En résumé, la stabilité thermique des batteries Li-ion LFP neuves à SOC 100% est plus élevée que les autres chimies Li-ion.

Toutefois, lorsque l'emballement thermique est déclenché, la chimie LFP génère des gaz dont l'inflammation est loin d'être systématique au niveau cellule mais demeure cependant possible.

Au niveau pack et système, l'inflammation de ces gaz est largement rapportée dans la littérature et conduit alors à une réaction violente avec forte production de chaleur, comparable à toute autre batterie Li-ion. Ainsi, le risque thermique associé aux batteries LFP ne doit pas être négligé.

3.3 Risque de production de fumées dangereuses (toxicité, corrosivité, impact environnemental)

L'emballage thermique de batteries Li-ion LFP est généralement accompagné de la libération d'une phase gazeuse et d'aérosols qui peuvent comprendre les éléments suivants :

- solvants (émis à l'état vapeur) de l'électrolyte,
- mélange de gaz issus de la décomposition ou de la combustion des cellules Li-ion lors de l'emballage thermique,
- particules carbonées ou non résultant de l'éjection de matières actives des cellules et de la combustion des cellules Li-ion lors de l'emballage thermique. On notera, aux vues de l'état des connaissances actuelles, que ces émissions particulières se démarquent très nettement des « suies » que l'on retrouve dans les incendies de matières combustibles celluloses

Ces fumées amènent donc des risques qui seront décrits dans la suite du paragraphe.

3.3.1 Description des fumées générées par l'emballage thermique du LFP

3.3.1.1.1 Phase gazeuse des fumées

De nombreuses études ont été consacrées (et le sont encore) à l'étude de la phase gazeuse émise lors de l'emballage thermique des batteries Li-ion LFP. Il apparaît que la quantité de gaz formée peut fortement varier selon le cas d'étude et la méthode d'analyse considérée et ce quelle que soit la chimie. Ceci reste d'autant plus vrai pour le LFP comme illustré dans l'étude de Rappsilber *et al.* qui ont rapporté des valeurs de la littérature allant d'environ 9 à 45 mmol/Wh de gaz émis pour des cellules LFP cylindriques à SOC 100%) (17).

Pour autant, les cellules Li-ion LFP tendent à émettre moins de gaz que les cellules NMC, lorsque la production de gaz est ramenée à la masse comme illustré par l'étude de Sturk *et al.* (12). A l'Ineris, les résultats obtenus sur un nombre restreint d'échantillons tendent à confirmer cette tendance (LFP : 0.3 NL/Wh et NMC : 0.5 NL/Wh en milieu confiné). Ceci peut s'expliquer par la plus faible densité d'énergie des cellules Li-ion LFP. Également, dans certains cas, la température atteinte par les cellules Li-ion LFP est suffisamment faible pour n'entraîner que la vaporisation de l'électrolyte (18) et donc peu de dégazage.

Par ailleurs, il est à noter que les cellules Li-ion LFP tendent à dégazer sur une plage temporelle plus longue que celle du NMC. A titre d'exemple, Golubkov *et al.* ont enregistré un temps de dégazage de 0,2 s pour du Li-ion NMC (18650 de 1,5 Ah) contre 30 s pour des cellules Li-ion LFP (18650 1,1 Ah) (19). Amano *et al.* ont de leur côté montré que le temps de libération de la phase gazeuse du NMC correspond à un dixième de celui du LFP (20). Yang *et al.* ont étudié plus spécifiquement le temps entre l'ouverture de la cellule et la fin de l'émission de plusieurs cellules Li-ion NMC vs. une cellule Li-ion LFP et ont enregistré une durée de cette phase comprise entre 62 s et 84 s pour les cellules Li-ion NMC contre 408 s pour celle LFP (18). Ainsi, une confirmation de tendance d'un dégazage très étalé dans le temps pour les cellules Li-ion LFP est bien établie.

Bien que d'une étude à l'autre, la composition des gaz émis par des cellules Li-ion LFP (et des autres chimies) peut fortement varier comme rapporté par Golubkov *et al.*(8), le mélange gazeux est essentiellement composé de : CO₂, CO, H₂, hydrocarbures légers (8, 12, 17, 19), composés fluorés HF (12, 17, 19), POF₃ (12) et carbonates organiques issus de l'électrolyte vaporisé (ex : EC, PC, DMC). De manière plus spécifique, on peut détecter parfois NO, HCl (17), SO₂ (11, 17), HCN et du NH₃ (20).

3.3.1.1.2 Emission d'aérosols particuliers

Les fumées émises par les batteries Li-ion LFP sont également caractérisées par des émissions de particules. Premnath *et al.* ont notamment étudié les émissions particulières de modules Li-ion LFP en comparant les situations abusives déclenchées lors de tests au clou ou par surcharge. La surcharge a occasionné une forte production de particules du fait de la propagation observée niveau module (21). Une production massique de particules de 380 g/h associée à un nombre total de particules de 1.3 e7 particules/cm³ a été estimée pour ce module Li-ion LFP de 115 Wh (contre 581 g/h et 1.9 e7 particules/cm³ pour le module Li-ion NMC de 2,5 kWh dont la propagation a été réalisée lors du test au clou).

Barone *et al.* ont également analysé les taille et composition des particules formant les aérosols issus de batteries Li-ion LFP. Les particules obtenues dans cette étude étaient des céosphères carbonées de taille homogène. Il est à noter qu'elles peuvent être inhalées compte tenu de leur taille entre 0,6 et 5 μm et qu'elles sont principalement composées de carbone, fluor, silicium soit les composants de l'anode des cellules LFP. (22)

En termes de nature des particules, en considérant uniquement les composants de la cathode, dans les fumées issues de batteries Li-ion LFP, il est attendu de trouver du Fe, Li, P et Al contrairement aux batteries Li-ion NMC pour lesquelles les espèces attendues venant de la cathode comprennent les éléments métalliques Ni, Mn et Co.

3.3.2 Risque de combustion des gaz

Compte tenu de la composition de la phase gazeuse des fumées émises par les batteries LFP, le risque de combustion ne doit pas être négligé.

Bien que le risque de combustion existe, les cellules LFP amènent de manière moins systématique à une combustion. Cette observation au niveau cellule s'explique en partie par les plus faibles températures atteintes mais aussi par la meilleure stabilité cristallographique de la cathode LFP. Celle-ci, lors de sa décomposition à haute température, entraîne un plus faible relargage d'oxygène (23) or ce composé est nécessaire à la combustion, tant que le casing de la cellule garde son intégrité et donc son étanchéité par rapport à l'air ambiant. La réactivité en emballement thermique des cellules LFP est par conséquent plus impactée par l'approvisionnement en oxygène ambiant que les autres chimies.

Garcia *et al.* démontrent qu'une atmosphère inerte (azote) qui empêche l'apport d'oxygène par l'air ambiant amène à une température maximale plus faible ainsi qu'à l'étalement dans le temps de l'émission de fumée (17,5 à environ 19 min). Toutefois, une fois sous air, la température augmente significativement traduisant une meilleure combustion (accroissement d'un peu moins de 500°C à plus de 650 °C). (23)

Malgré une inflammation moins systématique, le mélange gazeux dégagé reste constitué de gaz inflammables (*ex* : CO (17) hydrocarbures tels que CH₄ et C₂H₄ (18)). La fenêtre d'inflammabilité des gaz émis par les cellules Li-ion LFP reste comparable à celles d'autres chimies de batteries Li-ion (24) (LIE et LSE entre 5 et 52 % pour du LFP et du NMC 811 et 5 et 62% pour du NMC 622, la LIE du LFP restant plus faible que pour les autres chimies) (18).

Une combustion significative de ces éléments peut être induite, comme observé dans la littérature (11, 25) à tout niveau d'intégration. Il est important de souligner que l'impact de l'intégration est critique sur le risque de combustion (26). En effet, au niveau module et pack, l'augmentation de la température, induite par le niveau d'intégration, peut faciliter la combustion des gaz émis par les cellules Li-ion LFP malgré la moins bonne disponibilité de l'oxygène. De plus, l'environnement d'intégration joue fortement sur la combustion, comme observé par Zhai *et al.* (étude de l'impact de la pente du plafond surplombant la batterie) (25).

3.3.3 Risque de formation d'atmosphère explosive

La phase gazeuse émise lors de l'emballage thermique induit un risque d'explosion (18, 22, 27) compte tenu de la forte teneur en CO, H₂ et éthylène de la phase gazeuse susceptible de former une atmosphère explosive, comme rapporté par Quin *et al.* (27) mais aussi du fait de l'inflammabilité marquée des constituants des électrolytes utilisés (*ex* : DMC ayant une LIE autour de 4 %) (28).

De manière contre-intuitive, la plus faible densité d'énergie des batteries Li-ion LFP est associée à un risque plus élevé d'explosion (comparée aux batteries NMC). Ce risque accru s'explique en partie par la plus faible valeur de LIE autour des 5-6% (18, 29). Wang *et al.* pointent du doigt ce risque d'explosion qu'ils considèrent plus critique pour du LFP que du NMC à la lueur des pressions d'explosions obtenues pour différentes chimies (651 kPa pour du LFP vs. 496-512% pour différents types de NMC) et de l'indice d'explosivité (>4 MPa.m.s⁻¹ pour du LFP vs. <3.5 MPa.m.s⁻¹ pour différents types de NMC) (29).

Le risque d'explosion est d'autant plus important que l'échelle est importante. A l'échelle cellule, une production sur le long terme de fumée peut se produire et se mélanger rapidement à l'air ambiant. A l'échelle module ou pack, la stagnation de ces fumées au sein de l'élément, combinée à une augmentation de la température avec la propagation de l'emballage thermique, accentue le risque d'explosion de la phase gazeuse générée.

Qin *et al.* ont ainsi montré pour des modules Li-ion LFP de 32 cellules l'impact de l'intégration de la batterie sur le risque d'explosion. Dans le cas où l'évacuation des gaz était insuffisante, la LIE (Limite Inférieure d'Explosivité ou Limite Basse d'Explosivité) a été dépassée pour le H₂ et le C₂H₄ alors que dans un cas d'évacuation plus favorable des gaz le dépassement très rapide de la LIE du H₂ n'a pour autant pas entraîné d'explosion (27). Les auteurs notent par ailleurs que l'extrapolation de résultats obtenus à l'échelle cellule pour estimer la sécurité de modules ou encore de batteries stationnaires de type LFP n'est pas fiable au regard des effets d'échelles relativement complexes. De telles extrapolations sont même à proscrire selon cette étude.

3.3.4 Risque toxique

3.3.4.1 Toxicité des gaz

La composition de la phase gazeuse présente dans les fumées émises lors de l'emballage thermique de batteries Li-ion LFP présente un risque toxique, comme pour les autres chimies de batteries Li-ion.

Bien que les valeurs de toxicité des hydrocarbures ne sont pas facilement accessibles, il apparaît qu'à minima l'EC présente un risque de toxicité aiguë (30).

Le DMC a une PNEC (Predicted Non Effect Concentration : valeur seuil calculée à partir de laquelle un effet sur l'environnement est observé) de 500 mg/L démontrant des effets écotoxiques (31). Yang *et al.* évoquent également la toxicité des hydrocarbures émis et la participation du CO₂ à une absorption plus importante d'autres espèces asphyxiantes pouvant poser de sérieux problèmes aux personnes exposées dans un espace confiné sur une durée assez longue (18).

L'Ineris a déjà souligné les risques associés à la contamination par du POF₃ et HF (26) retrouvés également dans le mélange gazeux des batteries LFP. Peng *et al.* remontent de leur côté les gaz toxiques suivants émis par les batteries LFP : CO, HF, SO₂, NO₂, NO and HCl et souligne la plus grande toxicité du HF et SO₂ lors de la quantification du mélange gazeux (11). Comparé aux autres chimies Li-ion, Premnath *et al.* soulignent que la production de HF, gaz particulièrement toxique, est supérieure pour des cellules de chimie LFP (21).

Peng *et al.* identifient également qu'in fine les effets des gaz irritants (HF, SO₂, NO₂, NO et HCl) sont plus impactants d'un point de vue évacuation des personnes que ceux des gaz asphyxiants car ils amènent à une valeur maximale de 0,8 du paramètre « FEC ». Le FEC est la « Fractionnal Effective Concentration ». Ce paramètre a été développé par les experts de toxicité des fumées d'incendie du comité ISOTC 2 SC3 (comité dont l'Ineris suit les travaux). La valeur critique de « 1 » signifie, de manière simpliste, que la moitié d'une population normale (adultes en bonne santé) exposée perd sa capacité à évacuer par elle-même de la zone de danger).

Rappelons enfin que le risque toxique reste une analyse complexe, car dépendant notamment des voies d'explosion (inhalation, ingestion, toxicité percutanée), et peut revêtir un caractère systémique (cf. les divers dangers de toxicité pour l'homme reconnus par le CLP).

3.3.4.2 Toxicité des particules

Les aérosols émis par les batteries Li-ion en général y compris les chimies LFP en emballage thermique sont au moins en grande partie dans la gamme des aérosols respirables. Ceci pose un problème car les particules émises peuvent pénétrer dans le système respiratoire et impacter la santé des personnes exposées. À la suite d'un emballage thermique de cellules LFP, Barone *et al.* détectent notamment des cénosphères de carbone, fluorine et silicium qui représentent un risque pour la santé de par leur taille (32).

Il est à noter que la nature chimique des suies résultant de l'emballage thermique de cellule Li-ion est différente de celle des suies émises par des feux conventionnels. Les effets induits par leur inhalation sont donc encore mal connus et des études doivent être menées pour mieux quantifier leurs effets.

A titre d'exemple, les cathodes type LFP sont composées de fer et de phosphore (22) qui peuvent se retrouver théoriquement dans les suies. Il a été déjà montré qu'en cas d'inhalation du fer celui-ci peut entraîner la formation d'espèce oxygénés détériorant l'ADN (33). Il est vrai que le fer n'est pas forcément

observé dans tous les essais (cf. étude de Barone *et al.* (22)) mais selon les cas et compte tenu des concentrations initiales, une émission de composés du fer (oxydes, sels...) dans les aérosols issus de l'emballage thermique peut être attendue.

En comparaison avec les cathodes NMC, l'absence de cobalt et de manganèse dans les cathodes LFP semble favorable d'un point de vue toxicité vis-à-vis des hommes et d'impact à l'environnement.

En résumé, les batteries Li-ion LFP émettent des fumées composées de particules et gaz toxiques dont l'impact sur l'homme et l'environnement ne doit pas être négligé.

Le mélange gazeux induit, comme pour les autres chimies de batteries Li-ion, des risques de formation d'atmosphère explosive. Selon certaines études, ce risque serait même favorisé par plusieurs facteurs et notamment le plus faible relargage d'oxygène limitant la combustion et favorisant la formation d'un mélange explosif.

Ces risques sont accrus avec l'augmentation de l'échelle considérée, et l'extrapolation des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle cellule vers les plus hautes échelles n'est pas pertinente.

4 Facteurs influençant la réaction de batteries LFP

4.1 Origine de la défaillance (moyen d'initiation de l'emballlement thermique)

Des défaillances variées peuvent amener à l'emballlement thermique de batteries Li-ion, y compris LFP (ex : surchauffe, surcharge, court-circuit, déformation mécanique, etc.). Il est important de souligner que la réactivité des batteries Li-ion en emballlement thermique va fortement dépendre de la nature de la défaillance rencontrée (15, 34, 35). Il est donc capital d'évaluer les risques présentés précédemment dans les différents cas de défaillances pouvant être rencontrés.

Par exemple dans l'étude de Larson *et al.* des essais de surcharge et surchauffe ont été menés sur des cellules Li-ion LFP identiques amenant à des comportements très divers en fonction de l'initiation comme le montre l'écart entre les températures maximales observées (plus critique en cas de surcharge avec plus de 800 °C comparés au 350 °C obtenus en surchauffe) (15). Brand *et al.* rapportent également une plus grande sensibilité du LFP face à l'initiation par surcharge que par surchauffe (notamment comparée à d'autres chimies NMC ou NCA) (36). De leur côté, Premnath *et al.* pointent du doigt l'émission de particules plus significative notée lors de la surcharge d'un module LFP comparée au cas de déformation du module lors de test au clou (21).

Par ailleurs, pour une initiation donnée, l'intensité de celle-ci joue également un rôle. Par exemple, dans le cas d'une surchauffe, Ghiji *et al.* relèvent une augmentation de l'énergie libérée (HRR) qui passe de 710 à 1056 kW/m² lorsque l'intensité de l'agression thermique passe de 50 à 75 W/m² (16).

Attention, il est à noter que pour une même initiation (nature et intensité) et dans des conditions de test identiques, des résultats variables ont été observés par Larsson *et al.* Ainsi, un emballlement violent a été déclenché une fois sur les quatre tentatives identiques mise en place (avec températures élevées et observation combustion significative)(15). Une batterie reste un objet hétérogène et complexe, qui pour une même spécification « constructeur » peut présenter des variations non anodines sur le plan d'une réponse à une situation abusive. De même, de nombreux paramètres d'environnement peuvent influencer sur les résultats des essais qui ne caractérisent de toute façon pas des grandeurs physiques intrinsèques. Il est donc important de dupliquer les tests avant de conclure sur la quantification des effets réels dues à une méthode d'initiation compte tenu de la variabilité inhérente au phénomène d'emballlement thermique (37-39).

4.2 Format cellule

Le format (forme et dimension) de la cellule impacte également le comportement en emballlement thermique des cellules Li-ion, y compris LFP. Par exemple, Rappsilber *et al.* ont compilé les données de plusieurs études, mettant en avant l'impact du format de la cellule (au sens forme) sur la réactivité de cellules Li-ion LFP en emballlement thermique. L'énergie totale libérée lors de l'emballlement thermique par des cellules LFP s'étale sur une plus grande plage pour des cellules prismatiques que cylindriques (plus haute valeur atteinte avec prismatique) (17). Il est à noter que la dimension des cellules n'est pas considérée dans leur étude (seule la forme l'est), or les dimensions d'une cellule impactent également la réactivité de l'emballlement thermique.

Par exemple, concernant la dimension des cellules, Duh *et al.* ont enregistré une plus forte réactivité pour les cellules cylindriques de plus large dimensions comme l'illustre l'évolution du taux de chauffe ci-dessous :

- 12 °C/min pour une cellule 14500,
- 34,4 °C/min pour une cellule 18650,
- 194 et 1392 °C/min pour des cellules 26650-A123 et 26650-Sony.(7)

Également, lorsque l'énergie embarquée augmente (ce qui est permis par l'augmentation de diamètre), une élévation de l'énergie libérée en emballlement thermique est également relevée dans leur étude. Duh *et al.* attribuent cet écart à l'instabilité structurelle des larges cellules qui explique notamment les feux significatifs observés sur les batteries de bus utilisant de larges cellules LFP (7).

4.3 Etat de charge

L'impact de l'état de charge sur l'emballlement thermique des cellules Li-ion est sûrement le paramètre le plus documenté. Par exemple, il a été démontré que l'état de charge peut fortement impacter l'emballlement thermique des cellules Li-ion LFP. Par exemple, Golubkov *et al.* mettent en avant la variation de la température d'initiation de l'emballlement thermique versus. l'état de charge. Ainsi un état de charge supérieur à 50% suffit à entrainer une forte réactivité. Cette réactivité s'accroît d'autant plus que l'état de charge augmente (la température maximale grim pant de 283 à 448 °C dans leur étude) (8). Ghiji *et al.* confirment également l'augmentation de la température maximale (349 à 455°C pour un état de charge passant de 0 à 100%) ainsi que la chute de la température d'initiation (de 15 °C passant de 115 °C à 100 °C) pour des cellules LFP 26650.

Par ailleurs, Ghiji *et al.* rapportent l'effet de l'état de charge sur la puissance libérée lors de l'emballlement thermique, le HRR passant de 2 à 8,3 kW pour des cellules LFP à 0 et 100% SOC respectivement. (16) Il est important de noter que la dépendance à l'état de charge n'est pas linéaire.

L'impact de l'état de charge est plus mitigé sur la partie gaz. Amano *et al.* ont ainsi souligné que contrairement au Li-ion NCA dont la production de gaz diminue avec la baisse de l'état de charge, la quantité de gaz produite par des cellules Li-ion LFP n'est que très peu influencée par ce paramètre (20).

Toutefois, la composition de la phase gazeuse varie, ce qui joue sur la toxicité du mélange gazeux. L'évolution du FEC de gaz irritants (SO₂, HCl, NO₂ et HF) ainsi que l'évolution du FED des gaz asphyxiants (CO et CO₂) sont fortement impactées par l'état de charge :

- FEC et FED à SOC 100% : autour 0,8 et 0,012 ;
- FEC et FED à SOC 75% : autour de 0,6 et 0.010,
- FEC et FED à SOC 50% : autour de 0,3 et 0.004 ;
- FEC et FED à SOC 0% : moins de 0,1 et autour de 0.0015 (20)

Ici encore l'impact de l'état de charge n'est pas linéaire.

Rappsiler *et al.* ainsi que Lecocq *et al.* ont de leur côté rapporté, dans le cas de cellule ou module LFP, une plus faible production de HF avec l'augmentation du SOC et l'expliquent par de plus hautes températures atteintes décomposant le HF en sous-produits (17, 40).

L'impact sur la phase gazeuse ne s'arrête pas à la toxicité du mélange gazeux. Par exemple, Peng *et al.* soulignent l'impact de l'état de charge sur la combustion. L'augmentation de l'état de charge accroît fortement le risque de combustion comme illustré au travers de l'augmentation du flux de chaleur induit par la combustion (croissance de 2,5 à environ 25% pour un changement de SOC de 0 à 100%) (11).

4.4 Vieillissement

Le vieillissement des cellules Li-ion en général, y compris LFP, impacte également le comportement en emballlement thermique. Abada *et al.* ont ainsi démontré que le premier pic de réaction exothermique prend place à une température plus élevée pour des cellules vieilles de façon calendaire. Toutefois, ceci n'empêche pas que le réel départ en emballlement thermique (échauffement soudain et abrupte) intervient à une température plus faible (41). Ceci traduit une plus forte instabilité avec le vieillissement.

Le décalage dans le temps de la première phase d'auto-échauffement est également mis en lumière par Preger *et al.* lesquels soulignent un accroissement + 10 °C à + 52 °C selon les échantillons LFP vieillis. Ici aussi, l'apparent décalage du début de la réactivité n'empêche pas un départ en emballlement thermique à - 20 °C par rapport à des cellules neuves (42).

De leur côté Yang *et al.* ont montré qu'un vieillissement par cyclage avec légère surcharge fragilise la stabilité thermique des batteries (à cause du lithium plating créé sur l'anode facilitant les courts-circuits internes) (43).

La prise en compte du vieillissement est donc capitale pour déterminer la plage de température sécuritaire de la batterie ainsi que les protections requises.

4.5 Niveau d'intégration

L'intégration des cellules Li-ion LFP dans les batteries a un fort impact sur l'emballlement thermique de celles-ci. Exemple clé, Quin *et al.* ont étudié deux configurations différentes de packs avec diamètre

d'évent et volume libre variants. Selon la configuration choisie, une explosion a lieu ou non, changeant drastiquement la sécurité du pack. Qin *et al.* pointent du doigt l'importance de considérer le risque d'emballement thermique à large échelle en soulignant la différence entre les faibles comportements observés sur cellule seule comparés aux systèmes stationnaires (27).

Dubaniewicz *et al.* ont également mis en avant l'impact du volume libre sur l'emballement thermique (13). Alors que Zhai *et al.* dans leur étude mettent plutôt en avant l'impact de la l'intégration dans un bâtiment (25).

L'intégration de la batterie ne s'arrête pas à la batterie mais aussi à l'environnement et aux systèmes de protection utilisés. Ainsi, Larsson *et al.* rapportent une plus forte production de HF lorsque certains agents d'extinction sont utilisés. (44)

Ainsi, comme démontré dans ce paragraphe, il est capital de considérer la batterie dans son ensemble et la tester à grande échelle pour appréhender le risque d'emballement thermique réel qui lui est associé.

En résumé, nombreux sont les paramètres impactant l'emballement thermique des cellules Li-ion en général y compris Li-ion LFP (origine de la défaillance, format cellule, état de charge, vieillissement et niveau d'intégration). Tous ces paramètres peuvent significativement impacter le comportement en emballement thermique et jouer sur le risque d'explosion.

Afin de bien appréhender le risque d'emballement thermique d'une batterie il est crucial de prendre en compte tous les paramètres pouvant impacter l'emballement thermique afin de s'assurer que les moyens de protections mis en place soient aptes à détecter et protéger correctement la batterie et son environnement.

5 Conclusion

Les batteries Li-ion LFP, comme l'ensemble des chimies de batteries Li-ion actuelles sont sujettes au risque d'emballement thermique. Sans être une chimie intrinsèquement sûre, elles sont parfois présentées comme une chimie de batterie plus sûre que les autres du fait de certaines particularités :

- leur faible densité d'énergie,
- une meilleure stabilité vis-à-vis d'abus thermiques,
- la stabilisation de l'oxygène dans la structure de cathode qui les rend moins sujette à la combustion.

Ces particularités tendent à créer une phase fumigène lors de l'emballement thermique (sans flamme visible) pouvant se maintenir sur une période prolongée. Tant que cette phase de réaction sans combustion prend place, les émissions thermiques sont moindres et la propagation de l'évènement d'une cellule à l'autre peut être plus facilement maîtrisée en fonction des choix d'intégration. Cette réaction sans combustion produit en revanche de nombreux gaz inflammables susceptibles de former une atmosphère explosive en cas d'accumulation, l'accidentologie montrant que ce risque est particulièrement sensible en milieu confiné (systèmes stationnaires containérisés).

La survenue d'un régime de combustion reste possible, même si elle semble moins systématique au niveau cellule, et est difficilement prévisible. A l'échelle d'une cellule, il dépend de nombreux paramètres (état de charge, type d'abus...). A l'échelle système, le risque d'inflammation est plus marqué, influencé à la fois par les choix d'intégration et par les éléments autres que batteries présents (électronique, convertisseur, etc.). Ainsi, le retour d'expérience et la littérature montrent qu'un régime de combustion soutenu, même s'il peut être retardé, est observé et doit être considéré.

Dès lors qu'un régime de combustion s'installe, les effets thermiques sont équivalents à ceux observés sur d'autres chimies de batterie Li-ion dans les mêmes conditions.

Enfin concernant les effets toxiques, les émissions s'avèrent dangereuses pour l'homme et l'environnement comme dans le cas d'autres chimies Li-ion et sont sensiblement équivalentes, avec possiblement une plus grande proportion de HF dans les fumées et l'absence notable des éléments cobalt et nickel dans les émissions particulières.

Les chimies de cathodes dérivées du LFP telles que, le LMFP (LFP contenant également une proportion de manganèse), le SLFP (nom commercial d'un assemblage contenant une proportion de NCA) ou encore le « spend LFP » (LFP issu de recyclage aussi nommé SLFP) ont, en première approche, le même profil de risque.

6 Références

1. <http://www.businesswire.com/news/home/20120807006305/en/Voluntary-Announcement-Examination-BYD-Electric-Taxi-Involved> [
2. Wang Q, Ping P, Zhao X, Chu G, Sun J, Chen C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *Journal of Power Sources*. 2012;208:210-24.
3. Feng X, Ouyang M, Liu X, Lu L, Xia Y, He X. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Materials*. 2018;10:246-67.
4. Note Ineris-204512-2707374-v1.0 – Note d'information sur l'évolution de l'accidentologie des batteries – transmise à la DGPR le septembre 2021
5. Lai X, Yao J, Jin C, Feng X, Wang H, Xu C, et al. A Review of Lithium-Ion Battery Failure Hazards: Test Standards, Accident Analysis, and Safety Suggestions. *Batteries*. 2022(8):248.
6. Chen Y, Kang Y, Zhao Y, Wang L, Liu J, Li Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *Journal of Energy Chemistry*. 2021;59:83-99.
7. Duh Y-S, Theng J-H, Chen C-C, Kao C-S. Comparative study on thermal runaway of commercial 14500, 18650 and 26650 LiFePO₄ batteries used in electric vehicles. *Journal of Energy Storage*. 2020;31:101580.
8. Golubkov AW, Scheikl S, Planteu R, Voitic G, Wiltsche H, Stangl C, et al. Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge. *RSC Advances*. 2015;5(70):57171-86.
9. Yuan L, Dubaniewicz T, Zlochower I, Thomas R, Rayyan N. Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells. *Process Safety and Environmental Protection*. 2020;144:186-92.
10. Sun P, Bisschop R, Niu H, Huang X. A Review of Battery Fires in Electric Vehicles. *Fire Technology*. 2020;56(4):1361-410.
11. Peng Y, Yang L, Ju X, Liao B, Ye K, Li L, et al. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with LiFePO₄ cathode. *J Hazard Mater*. 2020;381:120916.
12. Sturk D, Rosell L, Blomqvist P, Ahlberg Tidblad A. Analysis of Li-Ion Battery Gases Vented in an Inert Atmosphere Thermal Test Chamber. *Batteries*. 2019;5(3):61.
13. Dubaniewicz TH, Zlochower I, Barone T, Thomas R, Yuan L. Thermal Runaway Pressures of Iron Phosphate Lithium-Ion Cells as a Function of Free Space Within Sealed Enclosures. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2020;38(1):539-47.
14. Jhu CY, Wang YW, Wen CY, Chiang CC, Shu CM. Self-reactive rating of thermal runaway hazards on 18650 lithium-ion batteries. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;106(1):159-63.
15. Larsson F. Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014;161(10):A1611-A7.
16. Ghiji M, Edmonds S, Moinuddin K. A Review of Experimental and Numerical Studies of Lithium Ion Battery Fires. *Applied Sciences*. 2021;11(3):1247.
17. Rappsilber T, Yusfi N, Krüger S, Hahn S-K, Fellingner T-P, Krug von Nidda J, et al. Meta-analysis of heat release and smoke gas emission during thermal runaway of lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*. 2023;60:106579.
18. Yang X, Wang H, Li M, Li Y, Li C, Zhang Y, et al. Experimental Study on Thermal Runaway Behavior of Lithium-Ion Battery and Analysis of Combustible Limit of Gas Production. *Batteries*. 2022;8(11):250.
19. Golubkov AW, Fuchs D, Wagner J, Wiltsche H, Stangl C, Fauler G, et al. Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. *RSC Adv*. 2014;4(7):3633-42.
20. Amano KOA, Hahn S-K, Tschirschwitz R, Rappsilber T, Krause U. An Experimental Investigation of Thermal Runaway and Gas Release of NMC Lithium-Ion Pouch Batteries Depending on the State of Charge Level. *Batteries*. 2022;8(5):41.
21. Premnath V, Wang Y, Wright N, Khalek I, Uribe S. Detailed characterization of particle emissions from battery fires. *Aerosol Science and Technology*. 2022;56(4):337-54.
22. Barone TL, Dubaniewicz TH, Friend SA, Zlochower IA, Bugarski AD, Rayyan NS. Lithium-ion battery explosion aerosols: Morphology and elemental composition. *Aerosol Sci Technol*. 2021;55(10):1183-201.
23. Shahbazian-Yassar SS-AKAR. Oxygen Release Degradation in Li-ion Battery Cathode Materials Mechanisms and Mitigating Approaches. *Advanced energy materials*. 2019.

24. Li W, Wang H, Zhang Y, Ouyang M. Flammability characteristics of the battery vent gas: A case of NCA and LFP lithium-ion batteries during external heating abuse. *Journal of Energy Storage*. 2019;24:100775.
25. Zhai H, Chi M, Li J, Li D, Huang Z, Jia Z, et al. Thermal runaway propagation in large format lithium ion battery modules under inclined ceilings. *Journal of Energy Storage*. 2022;51:104477.
26. Bordes A, Marlair G, Zantman A, Herreyre S, Papin A, Desprez P, et al. New insight on the risk profile pertaining to lithium-ion batteries under thermal runaway as affected by system modularity and subsequent oxidation regime. *Journal of Energy Storage*. 2022;52:104790.
27. Qin P, Jia Z, Wu J, Jin K, Duan Q, Jiang L, et al. The thermal runaway analysis on LiFePO₄ electrical energy storage packs with different venting areas and void volumes. *Applied Energy*. 2022;313:118767.
28. <https://www.carlroth.com/medias/SDB-2625-FR-FR.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNzQ5ODB8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oYWQvaGYyLzkwMzQyMDk1NTg1NTgucGRmfDRiNjYwO DJkZGZlOGVhNmQ5NTMzMdRhNGI2NzA5MDNmOTIhZGJiMGY0MDImNDZAYTkyYmMyNjdmMmFmZWFiYjU> [
29. Wang H, Xu H, Zhang Z, Wang Q, Jin C, Wu C, et al. Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: A comparative study. *eTransportation*. 2022;13:100190.
30. https://www.merckmillipore.com/FR/fr/product/msds/MDA_CHEM-844011?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.ecosia.org%2F [
31. <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.009.527> [
32. Brignon J-M. Les effets environnementaux des particules. *Pollution Atmosphérique climat santé société*. 2003.
33. Donaldson K, M.Brown D, Mitchell C, Dineva M, H.Beswick P, PetervGilmour, et al. Free Radical Activity of PM₁₀ : Iron-mediated Generation of Hydroxyl Radicals. *Environmental Health Perspective* 1997;105.
34. Wei D, Zhang M, Zhu L, Chen H, Huang W, Yao J, et al. Study on Thermal Runaway Behavior of Li-Ion Batteries Using Different Abuse Methods. *Batteries*. 2022;8(11):201.
35. Kriston A, Podias A, Adanouj I, Pfrang A. Analysis of the Effect of Thermal Runaway Initiation Conditions on the Severity of Thermal Runaway—Numerical Simulation and Machine Learning Study. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020;167(9):090555.
36. Brand M, Gläser S, Geder J, Menacher S, Sebastian Obpacher, Jossen A, et al. Electrical safety of commercial Li-ion cells based on NMC and NCA technology compared to LFP technology. *World Electric Vehicle Journal*. 2013;6.
37. Zhang L, Yang S, Liu L, Zhao P. Cell-to-cell variability in Li-ion battery thermal runaway: Experimental testing, statistical analysis, and kinetic modeling. *Journal of Energy Storage*. 2022;56:106024.
38. Walker WQ, Rickman S, Darst J, Finegan D, Bayles G, Darcy E. Statistical characterization of 18650-format lithium-ion cell thermal runaway energy distributions 2017.
39. Feng X. Key Characteristics for thermal runaway batteries. 10th International Conference on Applied Energy (ICAE2018), 22-25 August 2018, Hong Kong, China. 2019.
40. Lecocq A, Eshetu GG, Grugeon S, Martin N, Laruelle S, Marlair G. Scenario-based prediction of Li-ion batteries fire-induced toxicity. *Journal of Power Sources*. 2016;316:197-206.
41. Abada S, Petit M, Lecocq A, Marlair G, Sauvart-Moynot V, Huet F. Combined experimental and modeling approaches of the thermal runaway of fresh and aged lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2018;399:264-73.
42. Preger Y, Torres-Castro L, Rauhala T, Jeevarajan J. Perspective—On the Safety of Aged Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022;169(3):030507.
43. Yang M, Ye Y, Yang A, Jiang Z, Wang X, Yuan H, et al. Comparative study on aging and thermal runaway of commercial LiFePO₄/graphite battery undergoing slight overcharge cycling. *Journal of Energy Storage*. 2022;50:104691.
44. Larsson F, Andersson P, Blomqvist P, Mellander BE. Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires. *Sci Rep*. 2017;7(1):10018.

Date et lieu	Technologie	Description succincte des accidents
03/07/2013 Port Angeles¹ (Etats-Unis)	Li-ion Chimie LiFePO ₄ (LFP)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un incendie s'est déclaré dans un local batterie d'un centre commercial. La batterie de 50 kWh était reliée à une éolienne. Un défaut électrique au niveau du système batterie serait à l'origine du feu. ▪ L'extinction a été réalisée à l'aide de projection de poudre. ▪ Pas de blessé, évacuation du centre commercial en raison des fumées et fermeture temporaire du centre commercial et des rues aux alentours – destruction du local batterie (pas de propagation aux bâtiments connexes). ▪ La batterie a de nouveau pris feu 1 semaine après l'incendie du 03/07/2013. La reprise du feu proviendrait d'une seule batterie du système qui aurait survécu au 1^{er} incendie. Feu éteint à l'aide d'un extincteur à poudre.
2017-2022 Corée du Sud	Li-ion (diverses chimies – NMC et LFP – au moins 2 cas de LFP), diverses applications – large gamme de capacités/ puissances installées (MW/MWh)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Au moins 36 incendies impliquant des batteries Li-ion pour applications stationnaires (au moins 2 de chimie LFP). ▪ Pas de blessés. ▪ 4 causes principales identifiées : 1/ Protection de la batterie contre les courts-circuits insuffisante, 2/ Gestion des conditions environnementales insuffisantes (condensation, poussières), 3/ Négligence lors de l'installation (erreur humaine lors de l'installation), 4/ Insuffisance du système de protection et de gestion intégré ▪ Diverses mesures prises suite à ces incidents : installation de protection électrique et d'arrêt d'urgence, gestion de la charge et de la température, de l'humidité, et de la poussière, murs coupe-feu et distance de séparation avec les autres installations pour les installations intérieures, support gouvernemental financier pour la mise en place de certaines de ces mesures de sécurité, etc.
15/03/2020 Griffith University, Brisbane (Australie)	Li-ion (LFP)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un incendie s'est produit au 5^{ème} étage d'un immeuble au sein d'un local batteries. Le local était fermé et le sprinklage actif. ▪ 3 explosions se sont produites ▪ Un pompier a été légèrement blessé comme suite à un phénomène a priori de type « Flashover ». ▪ Cause attribuée à un court-circuit interne sur une cellule. ▪ Destruction du local batterie (pas de propagation aux bâtiments connexes).
01/12/2020 Perles et Castelet Ariège^{2,3} (France)	Li-ion (LFP) / supercondensateur	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Incendie d'un container de batterie Li-ion/supercondensateurs sur un poste de transformation électrique (qui alimente une carrière et une usine). Les batteries étaient chargées à 96 % et les supercondensateurs à 45 % au moment de l'incident. C'est au moment où les batteries sont raccordées au convertisseur de puissance qu'une première alarme sous/tension sur/tension se déclenche suivie d'une alarme sonore sur le container de stockage d'énergie (superposé au-dessus du container électronique de puissance). Une émission de fumées blanches est constatée par les opérateurs présents sur place. Déclenchement de l'alarme incendie. 40 min environ après la première détection, sous l'effet de la surpression, les portes du container s'ouvrent (une « explosion » est entendue) et s'ensuit l'incendie du container. A l'arrivée des pompiers, des flammes sortent de la porte du container. Le système d'extinction (poudre à base de sel de potassium) installé dans le container s'est avéré inefficace. ▪ Trafic interrompu sur la RD719, pas de points d'eau à proximité ▪ Pas de blessés. ▪ Risque de pollution de l'Ariège (situé à proximité) maîtrisé. ▪ L'intervention est déclarée terminée le lendemain matin. <p>Les premières défaillances ont été mesurées au sein des racks batteries Li-ion. Au sein de ces racks, un courant anormalement élevé (de l'ordre du kiloampère) aurait circulé d'un rack batteries à l'autre. Les cellules Li-ion traversées par ce courant ont dépassé leurs conditions d'utilisation sûre, ce qui a pu provoquer leur emballement thermique.</p>

Date et lieu	Technologie	Description succincte des accidents
16/04/2021 Beijing⁴ (Chine)	Li-ion LFP	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Une explosion s'est produite alors que des sapeurs-pompiers intervenaient sur un feu d'un système Li-ion de 25 MWh associé à des panneaux solaires en toiture de 1,4 MW et alimentant 94 points de charge de véhicules électriques, dans un centre commercial de Beijing. ▪ L'incendie a mobilisé 235 pompiers, 47 camions, plus de 10 h d'intervention. ▪ 2 sapeurs-pompiers sont morts, et 1 blessé + 1 employé disparu. ▪ la cause de l'incendie dans le bâtiment sud était un court-circuit interne de la batterie LFP, qui a provoqué son emballement thermique. La cause de l'explosion dans le bâtiment nord était que les composants combustibles et explosifs générés dans le bâtiment sud ont pénétré dans la salle de stockage d'énergie du bâtiment nord à travers la tranchée du câble souterraine et s'est mélangé à l'air pour former un gaz explosif, qui a explosé en présence d'étincelles
30/01/2023 US, PA, Millvale (Etats-Unis)⁵	Li-ion LFP	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Le sous-sol d'un bâtiment commercial contenait un système batterie permettant d'alimenter la cuisine du bâtiment grâce aux panneaux solaires se trouvant sur le toit. À la suite de l'incident, le système batterie a été détruit et le sous-sol sévèrement endommagé.

