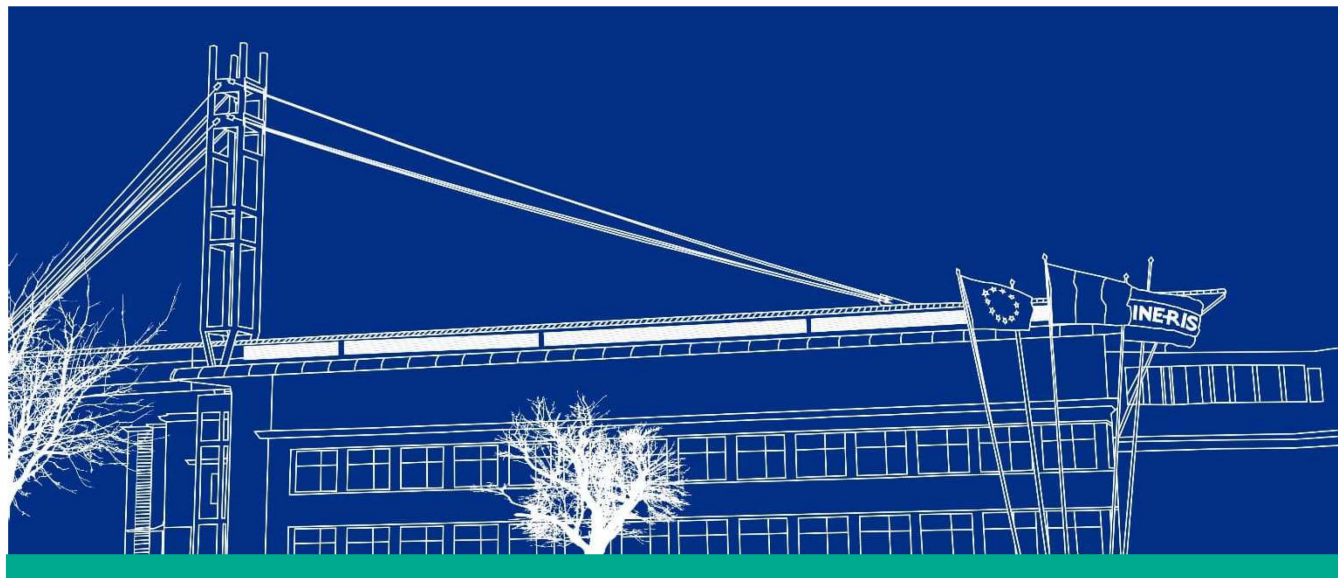




Ineris - 213950 - 2861862 - v1

(ID Modèle = 454913)

Sécurité des batteries contenant du Li-métal

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 équivalent 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

Vérification : BORDES ARNAUD; LECOCQ AMANDINE

Approbation : Document approuvé le 09/07/2026 par TRUCHOT Benjamin

Remerciements : Les auteurs remercient Asma EDDARIR du Joint Research Centre (JRC) Petten, pour la relecture attentive de ce rapport et pour les commentaires constructifs formulés. Cette contribution ne vaut pas approbation des analyses, des résultats ou des conclusions présentés dans ce document.

Table des matières

Abréviations	4
1 Introduction et contexte	5
2 Description des batteries à anode de Li-métal	6
2.1 Principe de fonctionnement	6
2.2 Les batteries primaires	6
2.3 Les batteries secondaires.....	7
2.4 Approche proposée	8
3 Accidentologie	9
4 Causes de l'emballement thermique de batteries à anode Li-métal	11
4.1 Abus externe.....	11
4.2 Court-circuit interne	11
4.2.1 Défaut de fabrication	11
4.2.2 Croissance de dendrites.....	12
5 Conséquences spécifiques liées à l'utilisation d'anode en Li-métal.....	13
5.1 Risque thermique	13
5.2 Risque d'explosion	14
5.3 Risque toxique	14
5.4 Difficulté d'extinction.....	14
6 Exemples de réactivité de batteries à anode Li-métal	16
7 Conclusion	19
8 Références	20

Abréviations

ARC : Accelerated Rate Calorimètre – Calorimètre à chauffe accélérée

ASSB : All Solid State Battery – Batterie tout-solide

HRR : Heat Release Rate – Taux de dégagement de Chaleur

LIB : Li-ion Battery – Batteries Li-ion

LIE : Limite Inférieure d'Explosivité

LPB : Lithium Polymer Battery – Battery Lithium à electrolyte polymère

SOC : State of Charge - Etat de Charge

SSB : Solid state Battery – Batterie solide

THR : Total Heat Release – Energie Totale Emise

TR : Thermal Runaway – Emballement thermique

1 Introduction et contexte

L'utilisation de lithium métallique (Li-métal) en tant qu'anode de batterie a été répandue, reste ponctuellement présente de nos jours, et est considérée comme une solution qui deviendra à terme largement diffusée dans le marché des batteries. Actuellement, l'anode en Li-métal est intégrée dans des batteries non rechargeables, dites primaires, comme le LiSOCl_2 ainsi que dans des batteries rechargeables, dites secondaires, comme les batteries Lithium Métal Polymère (LMP).

Il est à noter qu'historiquement, le développement de batteries rechargeables Li-ion a été permis par l'utilisation d'anodes Li-métal qui offraient une excellente densité d'énergie permettant la commercialisation de batteries par de nombreux fabricants dont notamment Exxon Enterprises, Moli Energy, Toshiba ou Tadiran(1). Cependant, au fur et à mesure des cycles, la combinaison entre anode Li-métal et électrolyte liquide peut induire la formation d'un dépôt de lithium métallique (appelé dendrite) pouvant induire un court-circuit interne de la batterie. Les conséquences d'un tel court-circuit peuvent être catastrophiques (forte libération de chaleur, émission de fumées, projection de matière, feu et explosion) et ce phénomène est donc critique pour des batteries rechargeables. Cette incompatibilité a amené au rappel de nombreux produits, comme illustré par le rappel de batteries de téléphones portables Moli Energy (2, 3). À la suite de ces rappels, les batteries Li-ion dotées d'anodes en lithium métal (Li-métal) ont alors été rapidement remplacées par des batteries Li-ion dotées d'anodes en graphite, graphite-silicium ou encore en oxyde de titanate de lithium (LTO), permettant la fabrication de piles et accumulateurs plus sûrs, en contrepartie d'une densité d'énergie plus faible.

Dans la course à l'augmentation de la densité d'énergie, il a donc été naturel de voir un regain d'intérêt à la fois scientifique et commercial pour les anodes en Li-métal pour les batteries rechargeables. Afin de contrer le risque posé par la combinaison « électrolyte liquide et anode Li-métal » plusieurs voies ont été ouvertes dont notamment le développement de nouveaux séparateurs, la protection de l'anode en Li-métal par le dépôt d'une couche protectrice ou par l'ajout d'une interface afin de limiter la formation de dépôt de lithium métallique (4). Une autre approche consiste à remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte solide (5) ou électrolyte dit pseudo-tout solide comme celui des batteries de technologie « lithium-metal polymère » (LMP) qui utilisent un polymère solide à température ambiante mais permettant un fonctionnement à haute température.

Cette note s'intéresse ainsi aux batteries, primaire ou secondaire, ayant une anode en Li-métal, quel que soit leur électrolyte (liquide, tout-solide, hybride et polymère) et aux questions de sécurité liées à leur utilisation. Après avoir présenté des éléments d'accidentologie, les risques liés à ces batteries sont étudiés.

2 Description des batteries à anode de Li-métal

2.1 Principe de fonctionnement

Une batterie à anode en Li-métal repose sur un ensemble de plusieurs composants (cf. Figure 1) : une cathode, une anode, un électrolyte et un séparateur (la fonction séparatrice et isolant électronique de l'anode et la cathode, peut-être, dans certains cas, portée par l'électrolyte seul). Le lithium métallique de l'anode permet de fournir les ions lithium nécessaires pour, après transport ionique au travers de l'électrolyte, permettre les réactions électrochimiques au niveau de la cathode. A la cathode, plusieurs comportements sont possibles : une conversion, une insertion ou la formation d'un alliage ou autre composé. En fonction de la nature des réactions en jeu, celles-ci peuvent être réversibles ou non.

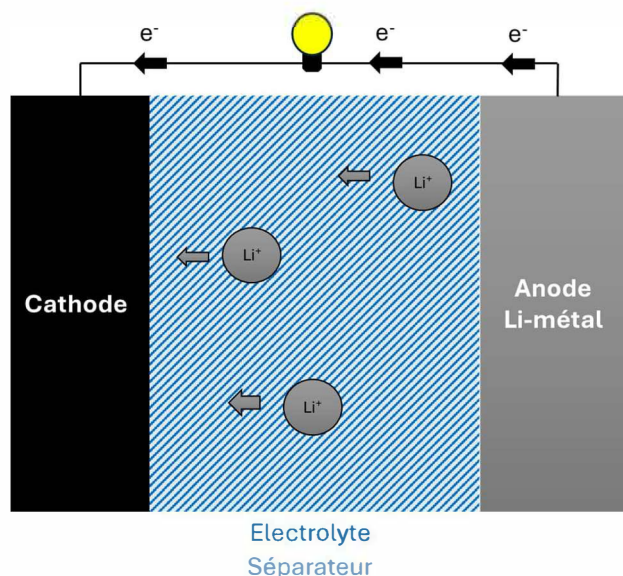


Figure 1 : Schéma de principe des batteries à anode en Li-métal (décharge pour système primaire ou secondaire)

Par la suite, des exemples de système non réversibles et réversibles à anode Li-métal seront donnés.

2.2 Les batteries primaires

Les piles primaires contenant une anode en Li-métal présentent une densité d'énergie élevée (notamment par rapport à leurs équivalents rechargeables) mais sont limitées par une utilisation unique (une fois déchargées, pas de recharge possible). Comme tout système de stockage d'énergie, les batteries primaires Li-métal peuvent présenter différents risques à toutes les étapes de leur cycle de vie (de leur fabrication, à leur retraitement ainsi qu'au cours de leur utilisation).

Pour évaluer le risque associé aux batteries primaires contenant une anode en métal, il est nécessaire de prendre en compte le large panel de solutions existantes sur le marché. En effet, plusieurs sous familles existent comme les chimies $Li-I_2$, $Li-MnO_2$, $Li-CuO$, and $Li-(CF)_n$ développées dès 1970 et utilisées principalement dans des montres, calculateurs et équipements médicaux (6). Par ailleurs, d'autres compositions existent comme les batteries $LiSOCl_2$ qui permettent de répondre à des applications très contraignantes en termes de température comme le militaire, l'industrie ou l'aérospatial.

Étant donné le nombre important de chimies existantes, des risques variés sont induits en fonction de la batterie primaire considérée et du type de défaut appliqué (e.g. perte de confinement, implication dans un feu, etc.).

2.3 Les batteries secondaires

Il est fondamental pour appréhender la question de la sécurité des batteries secondaires à anode en Li-métal de prendre en compte la multiplicité des technologies existantes. Pour commencer, de nombreuses cathodes peuvent être mises en regard de l'anode métallique.

Pour les cathodes intégrées aux technologies dites Li-ion ou post-Li-ion à anode Li-métal, on retrouve principalement :

- des cathodes de type NMC, NCA ou LFP (qui comptent à elles trois pour la majorité du marché même si des variations de composition sont observées ex : NMC 8:1:1, NMC 6.2.2 ou NMC 1:1:1), LMO, LCO, etc.
- des électrodes carbonées (pour les technologies de type Li-air ou Li-S).

Concernant l'électrolyte, un plus grand choix s'offre aux fabricants de batteries à anode Li-métal qui peuvent sélectionner des électrolytes aux propriétés physiques très différentes (liquide, gel, voire solide) ainsi que des compositions très variées.

A titre d'exemple, la Figure 2 met en lumière la pluralité des électrolytes de type tout solide envisagés avec le temps (7).

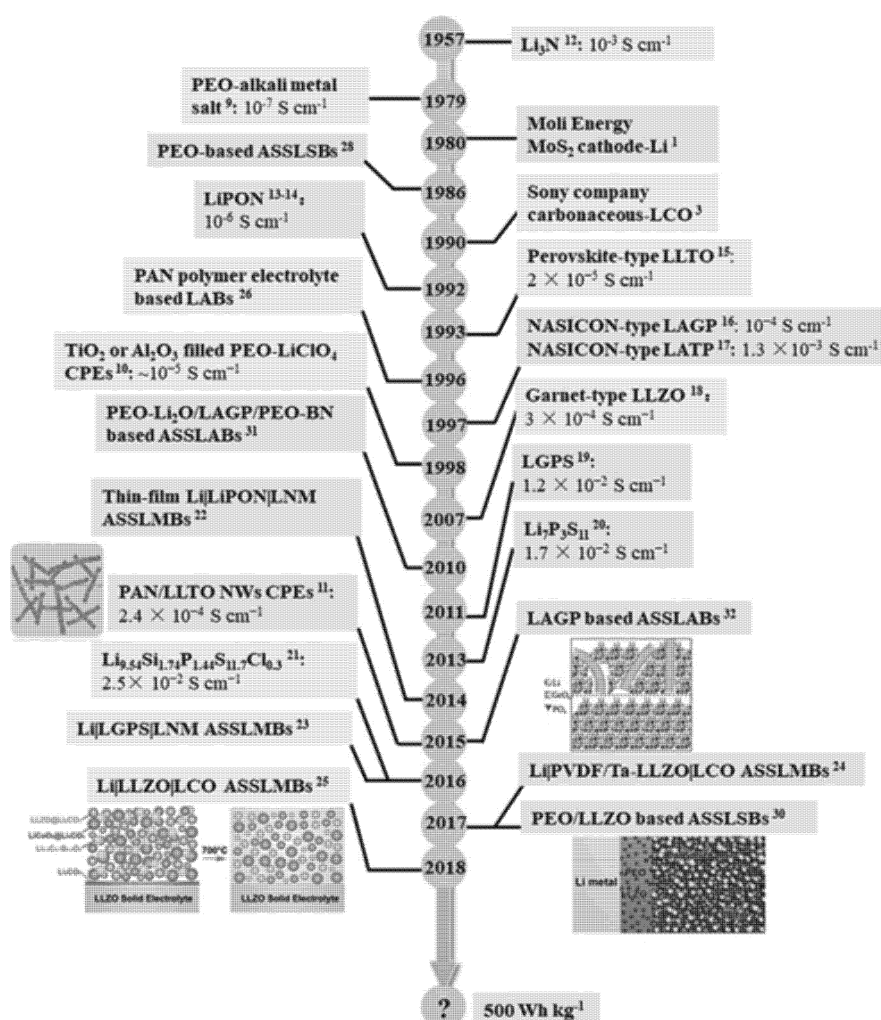


Figure 2 : Chronologie du développement des principaux électrolytes solides selon Xia et al.(7)

Un autre point complexifiant l'évaluation de la sécurité des batteries secondaires à anode Li-métal est le panachage d'électrolytes possibles, plusieurs électrolytes pouvant être combinés dans une seule batterie.

In fine, trois grandes ou quatre catégories de batteries secondaires se dessinent sur la base de leur électrolyte :

- Les batteries à électrolyte liquide (LIB),
- Les batteries à électrolyte tout-solide (ASSB),
- Les batteries hybrides (SSB),
- Les batteries à électrolyte polymère (LPB), parfois considérées comme ASSB.

2.4 Approche proposée

Malgré de grandes disparités entre les technologies et sous-familles de technologies citées ci-avant, toutes ont pour point commun l'utilisation d'une anode en lithium métallique.

Le présent document ayant pour but de faire un premier état des lieux des risques associés à l'anode Li-métal, il ne tiendra pas compte de l'influence des autres paramètres (cathode, électrolyte, réaction en jeu) et mettra en avant de manière générale l'accidentologie et les risques associés aux batteries à anode Li-métal.

Des premiers résultats de tests sur ce type de cellules seront également présentés ici.

3 Accidentologie

L'accidentologie impliquant des batteries à anode en Li-métal est assez réduite compte tenu de la plus faible part de marché de ces batteries. Néanmoins, quelques cas impliquant des batteries à anode métallique sont recensés.

Historiquement, lors des débuts de la commercialisation de batteries lithium-ion, des cellules à base d'anode en lithium métallique et électrolyte liquide étaient commercialisées comme, à titre d'exemple, les cellules MoliCel de technologie Li/MoS₂ (commercialisées par la société Moli Energy's) (3). L'expansion de ce marché, initialement prometteur, a été drastiquement réduit à la suite de nombreux retraits de cellules lors de l'été 1989 (retraits opérés par plusieurs fabricants) (2). L'évènement marquant de l'été 1989 fut un accident impliquant un téléphone Japonais ayant pris feu et entraîné des blessures légères à son utilisateur. Après investigation, la cellule MoliCel a été mise en cause (3). Plusieurs incidents de ce type ont alors précipité la chute de ce marché (Li-métal/électrolyte liquide) selon Brandt *et al.* (2).

Il a fallu attendre quelques années et le développement de nouveaux électrolytes pour observer la réintroduction de batteries à anode Li-métal sur le marché. À la suite de leur réintroduction, de nouveaux incidents impliquant ce type de batterie ont été enregistrés.

Ainsi, plusieurs incidents en présence de batteries à anode Li-métal ont été recensés tout particulièrement dans des applications de type mobilité. Cette sur-représentation en mobilité s'explique par la plus grande utilisation de batteries à anode métallique dans ce domaine (le gain en densité énergétique étant un atout majeur). Une autre raison est la taille des batteries requise dans ces applications qui amènent à des incendies plus importants et donc marquant plus fortement l'opinion publique (car plus d'énergie stockée en comparaison d'applications portatives comme la téléphonie par exemple).

Lors du service Autolib à Paris (2011-2018), plusieurs véhicules ont connu des incendies. S'ils sont attribués pour l'ensemble à des causes extérieures à la batterie, ces feux ont révélé des difficultés d'extinction, notamment dues au lithium métallique contenu dans la batterie. Ainsi, la doctrine opérationnelle des pompiers préconise de contenir l'incendie en évitant la propagation plutôt que d'attaquer directement la batterie (8).

En septembre 2021, un feu d'entrepôt stockant des bus électriques a entraîné la destruction de 25 bus en Allemagne. L'origine du feu semble être un bus Mercedes e-Citaro en charge (9, 10). Ces bus existant en version batterie Li-ion et LMP (Li-métal à électrolyte polymère), la nature de la batterie n'est pas avérée mais pourrait être de nature LMP compte tenu des accords commerciaux établis entre Mercedes et Blue Solution (fabricant de batterie LMP).



Figure 3 : Image prise à la suite d'un incendie d'entrepôt de bus électriques à Gaisberg (Allemagne) en septembre 2021 (9)

En 2022, deux incendies de bus ont été recensés en France impliquant des bus électriques RATP alimentés par des batteries Li-métal à électrolyte polymère (de facture Blue Solution). Bien que l'origine de l'incendie n'ait pas été clairement déterminée, il peut déjà être noté la violence et la rapidité de l'incendie. Une forte projection de matière en fusion a été induite par ces feux (11).

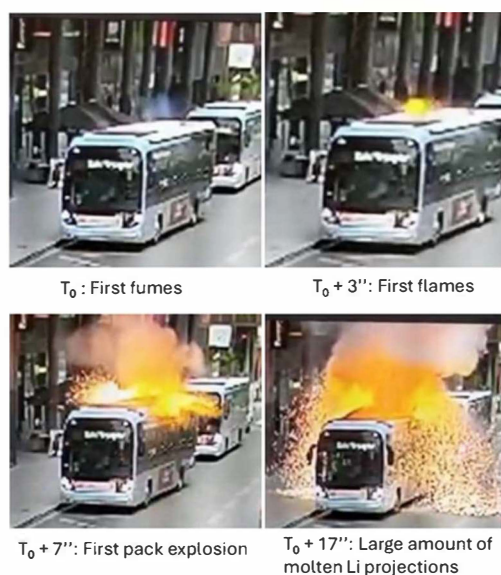


Figure 4 : Images d'incendies impliquant des bus à batteries Li-métal à électrolyte polymère à Paris en 2022 (11)

Dans le domaine du stockage, un incident a également été rapporté. Ainsi, en 2023, un incendie s'est déclaré dans l'entrepôt de stockage de la société Bolloré Logistics à Rouen (12). Bien que la source de l'incendie ne soit pas encore clairement identifiée, la présence de plusieurs packs batteries à anode Li-métal et électrolyte polymère de la société Blue Solution est avérée (les batteries stockées ayant eu auparavant une première vie). Conjuguée à la présence d'autres matières combustibles, l'incendie a été particulièrement significatif et difficile à maîtriser par les pompiers (Figure 5).



Figure 5 : Image prise par les pompiers lors de l'intervention sur l'incident de Blue Logistic Rouen 2023

Les incidents ne sont pas seulement rencontrés en fin de vie de la batterie, ni uniquement lors de leur utilisation. Ces incidents peuvent intervenir tout au long du cycle de vie de la batterie comme le montre le feu déclaré le 24 juin 2024 au sein d'une usine de fabrication de batteries primaires (de type Lithium/Chlorure de Thionyle), cet incendie ayant été particulièrement meurtrier (23 morts) (13). Sur les vidéos de l'accident peut être noté que les tentatives d'extinctions par extincteurs ont été infructueuses et on retardé l'évacuation, rendu difficile par la très forte production de fumées.

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 à anode métallique quelle que soit l'étape du cycle de vie (production, stockage, recyclage), l'application (électromobilité, stationnaire, etc.) et le type d'électrolyte considéré (liquide, polymère). Les effets rapportés dans l'accidentologie témoignent d'une forte réactivité (en intensité et rapidité) avec notamment la projection de métal en fusion.

4 Causes de l'emballement thermique de batteries à anode Li-métal

L'emballement thermique est un phénomène d'auto-échauffement de la batterie amenant à une génération en cascade de chaleur à la suite du déclenchement de réactions exothermiques. Les batteries exposées à ce phénomène émettent alors des gaz inflammables et toxiques, et peuvent engendrer de la projection de matière, des feux et des explosions comme illustré en Figure 6.

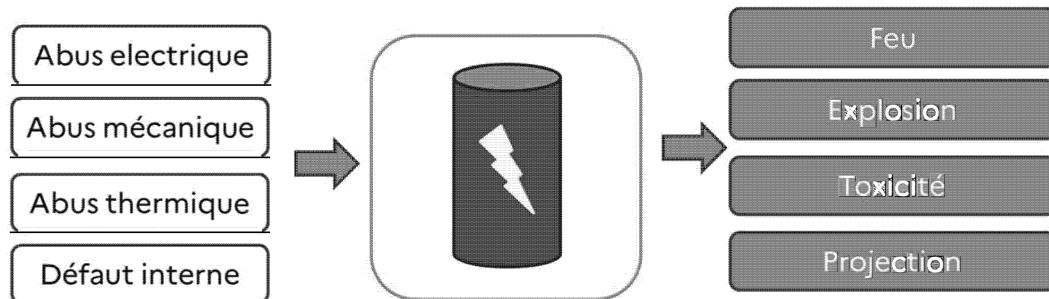


Figure 6 : Types d'abus pouvant amener à un emballement thermique et effets attendus

4.1 Abus externe

Parmi les différents types d'abus externes, trois grandes sous-catégories peuvent être définies :

- Les abus électriques associés à une mise en instabilité de la batterie (par surcharge, par charge après une sur-décharge, etc.) ;
- Les abus thermiques consistant à aggraver la cellule en la faisant fonctionner hors de sa plage fonctionnelle (comme à trop basse température) ou simplement à l'exposer à des températures trop élevées (pouvant déclencher la réaction en chaîne d'auto-échauffement) ;
- Les abus mécaniques qui implicitement créent des courts-circuits au sein de la batterie pouvant amener à un emballement thermique.

L'anode en Li-métal est particulièrement vulnérable aux risques d'abus mécaniques compte tenu de sa forte malléabilité, aux abus thermiques vis-à-vis du fluage du lithium à température modérée (la température de fusion du lithium avoisine les 180 °C) et aux abus multiples comme « électrique combiné à thermique » pouvant amener à la formation de dépôt de lithium métallique appelé dendrite à basse température et fort régime de courant (ce qui engendre alors un défaut interne cf. § 4.2.2).

4.2 Court-circuit interne

4.2.1 Défaut de fabrication

Comme pour toute batterie, un défaut de fabrication de cellule, par exemple par mauvais empilement des couches électrodes/séparateur, peut induire localement la mise en contact de l'anode Li-métal avec la cathode pouvant déclencher un court-circuit interne suffisant pour déclencher l'auto-échauffement de la batterie.

Le séparateur, en plus d'être mal positionné peut également avoir des défauts de fabrication créant localement l'absence de matière suffisante à la non-mise en contact des électrodes ou alors faciliter localement la croissance de dendrites (cf. § 4.2.2).

Par ailleurs, le dépôt de particules métalliques lors de la fabrication peut entraîner la même mise en contact par conduction électrique via les particules métalliques des électrodes résultant de la même manière en un court-circuit interne. Ces particules peuvent provenir du processus de fabrication qui utilise des métaux tels que (Al, Fe, Li, etc.). Si le défaut n'est immédiat pas, il peut créer par la suite une contrainte mécanique qui, au fil des cycles de charge et de décharge, peut endommager le séparateur et finir par créer une brèche mettant en contact les deux pôles de la cellule.

La malléabilité du lithium combinée aux étapes d'assemblage peut également amener à un fluage de l'anode lors des étapes de fabrication qui peut également découler sur le déclenchement d'un court-circuit interne pendant ou en sortie de production après léger choc ou déformation.

Les défauts mentionnés, ci-avant, ne constituent pas une liste exhaustive et d'autres défauts peuvent être induits lors de la fabrication.

4.2.2 Croissance de dendrites

Le phénomène de dendrite, autrement appelé croissance dendritique, est particulièrement rencontré lors de l'utilisation d'anode en Li-métal. Sous l'effet des cycles de charge/décharge et fonction des conditions d'opération (par exemple courant appliqué), le lithium se dissout dans l'électrolyte liquide puis se redépose au cycle suivant (14).

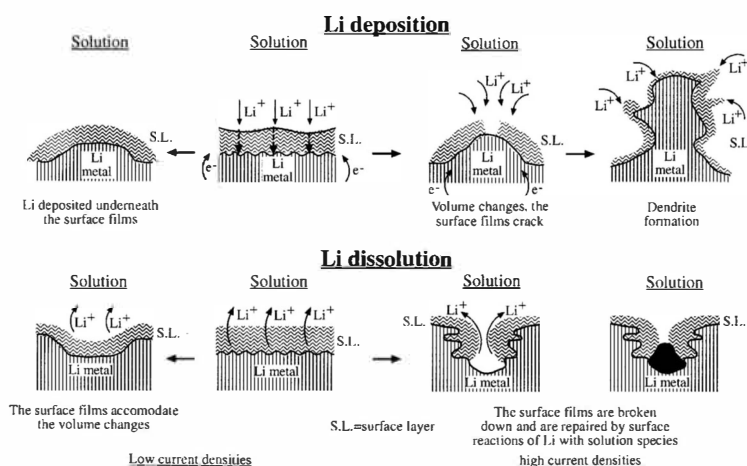


Figure 7 : Illustration du phénomène de dépôt/dissolution des électrodes en lithium(14)

Ce phénomène peut être simplifié de la manière suivante. Initialement plan, l'électrode de Li-métal va progressivement devenir irrégulière à cause de dissolution/déposition répétées et ces irrégularités peuvent être intensifiées selon les conditions. Lorsque les écarts commencent à se creuser, le lithium se redépose en cherchant le chemin le plus court. Des excroissances sont alors formées et sont appelées « dendrites ». Ces excroissances peuvent amener à la perte de lithium actif mais aussi modifier les interfaces. Plus critique, elles peuvent créer des courts-circuits internes comme illustré en Figure 8.

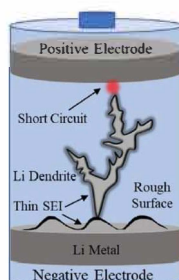


Figure 8 : Illustration du phénomène court-circuit interne par formation de dendrite de lithium (15)

En résumé, toute batterie incluant une anode en lithium métal peut être sujette aux phénomènes d'emballement thermique quel que soit sa technologie. Impactée par les abus externes tout comme les défauts internes, la particularité des anodes en Li-métal est leur grande vulnérabilité vis-à-vis de la malléabilité et du fluage propre au lithium métallique ainsi que la propension forte de l'anode à former des dendrites (compte tenu de la nature de l'anode et de la grande quantité de lithium).

5 Conséquences spécifiques liées à l'utilisation d'anode en Li-métal

Les conséquences d'un emballement thermique sont multiples et dépendent de l'ensemble des matériaux contenus dans la batterie et de leur interaction. On notera par exemple le risque d'explosion spécifique aux piles primaires, provoqué par l'oxydation des solvants organiques par le perchlorate de lithium (16).

En se focalisant sur les risques spécifiques à l'utilisation de Li-métal à l'anode, il ressort que ceux-ci correspondent aux mêmes risques que ceux du lithium métallique. Le lithium est un métal inflammable qui présente de surcroît une forte réactivité chimique (17). Il peut ainsi induire des risques, thermiques et chimiques, à convenablement identifier pour être efficacement appréhendés et maîtrisés.

5.1 Risque thermique

Le lithium existe sous trois formes : solide, liquide et vaporisé. Alors que le lithium est solide à température ambiante, il fond à une température de 180,54 °C et commence à bouillir entre 1335 °C et 1347 °C (17). Lors du cycle de vie des batteries à anode Li-métal, tous ces états peuvent être rencontrés.

En effet, lors de la fabrication et l'utilisation fonctionnelle de batterie à anode Li-métal, le lithium est sous son état métal pur. Il est à noter que le lithium sous sa forme métal pur peut réagir avec l'humidité du corps humain et créer des brûlures thermiques (17). Ceci est dû à la réaction entre le lithium métal solide en contact avec de l'eau liquide à la surface de la peau qui libère de la chaleur à hauteur de 17,51 kcal/g (18). En outre, sous forme très divisée (suie, particules divisées ou poussière), le lithium est inflammable et pyrophorique (17) (19). Ainsi, manipuler le lithium métal lors de la fabrication de la batterie induit des risques qu'il faudra impérativement prendre en compte (pas de contact avec la peau humaine et toute autre source d'humidité, limitation de son existence sous forme divisée, collecte des poussières engendrées par les procédés industriels, etc.).

Lors d'événements redoutés comme l'emballement thermique de batterie ou l'occurrence d'un incendie extérieur à la batterie, l'anode Li-métal peut changer d'état compte tenu de l'augmentation de la température. A titre d'exemple, lors d'un emballement thermique de batterie Li-ion conventionnelle, des températures bien supérieures à 180°C sont atteintes (typiquement supérieures à 400 °C-500 °C en température de peau batterie (20, 21)). Or, une étude théorique de Bates *et al.* souligne la possibilité d'atteindre des températures supérieures dans le cas de défauts de batteries à anode Li-métal vs. batterie Li-ion conventionnel (22). Des températures permettant de faire fondre le Li-métal sont donc attendues lors de l'emballement de batteries à anode lithium-métal, entraînant les mêmes risques que ceux associés à du lithium fondu.

Le lithium fondu est un matériau combustible pouvant réagir de manière exothermique (c'est à dire en produisant de la chaleur) lorsqu'il est en contact avec de nombreuses substances. Plus généralement, en contact avec l'air (humide), l'eau (sous forme gazeuse ou liquide) et le béton, le lithium fondu réagit exothermiquement en formant des composés lithiés eux même généralement réactifs à l'eau (17, 23).

Par conséquent, le lithium fondu présente un risque thermique important. Ce risque est d'autant plus important que lors de l'emballement thermique ou l'exposition à un feu, l'intégrité des batteries n'est plus assurée. Le lithium fondu se retrouve alors facilement en contact avec l'air ambiant, l'eau d'extinction ou encore du béton lors de l'étalement de la nappe de lithium fondu produisant de la chaleur. Les travaux récents montrent aussi que le lithium fondu en contact avec d'autres matériaux de la batterie peut induire un dégagement de chaleur importante (comme rapporté lors de sa mise en contact avec du LFP)(24). Lorsque le lithium fondu est très divisé (gouttelettes), il peut également prendre feu spontanément s'il est mis en contact avec de l'eau ou tout simplement l'air ambiant (18).

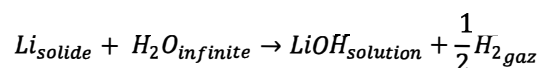
La présence de lithium dans sa forme vaporisée est une autre possibilité rencontrée lors des événements redoutés décrits ci-avant. En effet, dans les cas d'emballement thermique avec phénomène de feu torche (ou tout simplement lors d'incendies développés), des températures de flammes permettant la formation de lithium vaporisé sont atteintes. La vapeur de lithium induite peut alors entrer en combustion avec l'air, créant une flamme blanche intense accompagnée d'une fumée blanche et dense (18). Cette flamme, caractéristique d'un feu de métal peut atteindre des températures comprises entre 1150 °C et 1260 °C selon l'humidité de l'air (18).

Il est à noter qu'un faible apport de vapeur d'eau suffit pour catalyser la réaction de lithium avec d'autres gaz (23) augmentant la criticité de ce risque thermique.

5.2 Risque d'explosion

Comme décrit précédemment, le lithium peut facilement réagir avec l'eau (liquide ou gazeuse). Cette réaction induisant un risque thermique soulève un autre aspect critique : le risque d'explosion.

Pour le comprendre il suffit de regarder les produits de réaction du lithium avec l'eau (18) :



En effet, du dihydrogène est produit lors de la réaction du lithium avec l'eau. Or, ce gaz a une LIE (Limite Inférieure d'Explosivité) faible pouvant rapidement permettre la formation d'une atmosphère explosive (4% dans un mélange avec l'air). Le risque d'explosion est donc à prendre en compte dès lors que le lithium entre en contact avec de l'eau (que celle-ci provienne des eaux d'extinction, de conditions météorologiques, de fuites du liquide de refroidissement aqueux de la batterie ou encore ne soit que la résultante de la vapeur d'eau présente dans l'air ambiant).

Il est à noter que lorsque du lithium fondu est au contact de l'eau (d'extinction par exemple), du lithium fondu peut être projeté à une distance importante (25) participant à l'étendue de la zone associée au risque d'explosion. De manière générale, la forte réactivité en emballement thermique associée à la propension à l'explosion des batteries à anode en Li-métal est documentée dans la littérature (26, 27). Ces tendances ont également été observée à l'Ineris sur des essais menés sur des cellules Li primaires. Considérant les dernières technologies de batteries à anode Li-métal dites tout-solides, l'étude de Charbonnel et al. menée sur une cellule de type Li|LLZO|NMC811) a permis d'estimer que l'équivalent TNT de cette cellule de seulement 3 Ah était égal à 2.7 g ($m_{TNT,eq}$)(28).

5.3 Risque toxique

Il est à noter que lors de l'extinction des feux de batteries Li-ion conventionnels, les quantités de lithium retrouvées dans les eaux d'extinction sont supérieures de 50 à 200 fois par rapport à la valeur acceptable de lithium dans l'eau potable allemande selon l'étude de Held *et al.* (29). La quantité de lithium pouvant augmenter dans les batteries à anode Li-métal, il est probable que des taux supérieurs soient présents dans les eaux d'extinction. Par ailleurs, la résultante des feux de lithium est la formation d'aérosols en large quantité (23) (dans des feux de lithium environ 10 % du lithium est transformé en aérosol(18)).

Le lithium métal est un métal toxique pour l'homme pouvant entraîner des brûlures caustiques en cas de contact avec la peau (17). Il peut entraîner des irritations cutanées, respiratoires et oculaires (30). Le lithium sous forme dérivée étant utilisé comme médicament, ses effets sur l'homme semblent connus et modérés (irritation, perte d'appétit, nausée ou vomissements) (30, 31). Toutefois, les fumées pouvant être produits lors de feu de lithium sont identifiés par certains organismes comme toxiques (31). Cette toxicité est portée par les particules fines alcaline et très corrosives qu'elles contiennent comme les oxyde et hydroxyde de lithium. Le risque associé ne doit pas être sous-estimé.

A noter, une étude récente de l'Ineris à la suite de l'incident de Grand-Couronne, a mis en évidence la production de phosphine suite à la mise en contact du lithium métal avec le LFP (matériau de cathode des batteries)(32), soulignant l'importance de ne pas considérer le lithium métal seul mais également ses interactions avec les autres composants environnant pour évaluer la toxicité.

5.4 Difficulté d'extinction

Pour maîtriser le feu et assurer l'extinction de celui-ci, il est possible d'agir sur trois éléments : le combustible, le comburant ou la source d'initiation. Généralement, des méthodes d'extinction à base de poudre et mousse permettent de limiter le contact combustible/comburant, les méthodes d'extinction à base de gaz inertes limitent l'apport en comburant et les méthodes d'extinction à l'eau permettent de refroidir le système et de limiter l'apport d'énergie permettant de maintenir la combustion.

Il est à noter que les feux de batteries lithium (Li-ion et Li-métal) ne sont pas simples à gérer. Tout d'abord parce que les cathodes utilisées dans ces batteries libèrent de l'oxygène lors de l'emballement thermique (33). Ceci permet alors au feu de se maintenir même si l'apport d'oxygène de l'air est supprimé. Des essais menés à l'Ineris montrent notamment l'établissement de phénomènes de combustion à la suite de l'emballement thermique de batterie en milieu inerté par azote.

Ainsi dans le cas des batteries à anode en Li-métal, l'utilisation d'extincteur de type gaz inerte a donc une efficacité réduite sur ce type de feu et n'est d'ailleurs pas préconisée pour les feux de métaux alcalin comme le lithium (18). Par ailleurs, les extincteurs de type poudre ou mousse ne sont pas adéquats car ils n'interviennent qu'en surface des batteries alors que le siège de la réaction de dégradation thermique prend place au cœur même des cellules Li-métal (parfois entourées de plusieurs enveloppes – cellule - module- pack- batterie). Plus critique, dans le cas où des mousses à base d'eau sont utilisées, un apport d'eau pouvant réagir exothermiquement avec lithium est permis.

Les batteries Li-ion étant les plus répandues, le retour d'expérience en termes d'extinction est plus étendu à cette technologie. La pratique actuelle d'extinction de ces batteries (contenant du lithium-ion seulement sous forme ionique) est basée sur un arrosage massif à l'eau, servant uniquement à abaisser les températures et protéger les équipements aux alentours. Cet arrosage est généralement répété et associé à un suivi thermique de la batterie afin d'intervenir dès reprise du feu. L'extinction des incendies de feux batteries Li-ion dure généralement plusieurs heures voire jours et consomme une quantité significative d'eau.

La transposition de ce mode d'intervention directement aux batteries à anode Li-métal n'est pas complètement pertinente. En effet, il est communément admis qu'il ne faut pas utiliser de l'eau pour éteindre un feu de métaux alcalins, comme le lithium, compte tenu de leur réaction violente avec l'eau (18). Comme rapporté dans ce document, l'apport d'eau peut accroître les projections et la production de dihydrogène (gaz inflammables pouvant créer une atmosphère explosive) et peut engendrer par réaction avec le lithium un surplus de chaleur. Pour prendre en compte les caractéristiques des batteries à anode en Li-métal, il était donc initialement préconisé de mettre en place un arrosage massif à réaliser seulement sur l'environnement proche des batteries en réaction et de limiter cet arrosage massif à la phase intense de l'incendie.

Toutefois, sur la base des dernières études Ineris d'analyse de l'incident de Grand-Couronne, il a pu être démontré que l'application d'eau, même directement sur les batteries pendant la phase intense de l'évènement, apporte un bénéfice intéressant puisqu'elle permet une réduction de la propagation du feu (32). Il est à noter que les batteries ne participant pas à la réaction sont étanches, empêchant le contact de l'eau avec le lithium métal contenu dans celles-ci et évitant de fait la réaction exothermique. Ainsi, selon les configurations et en début d'évènement, un arrosage massif appliqué directement sur les batteries peut être mis en place afin de limiter la propagation.

Dans tous les cas, lors de l'extinction via aspersion d'eau sur la batterie ou sur son environnement proche, un suivi thermique de la batterie est préconisé tout comme la collecte des eaux d'extinction. Le risque de ré-ignition est également bien réel, rapporté dans la littérature par Bates *et al.* (22) et constaté lors de certains incidents.

En résumé, l'utilisation d'anode à Li-métal soulève trois principaux risques : thermique, explosif et toxique. Ces risques ne doivent pas être négligés notamment lors des phases d'intervention des secours. Il est à noter que l'utilisation d'eau comme moyen d'extinction, classiquement adaptée à la maîtrise des incendies de batteries Li-ion, est à adapter au regard de la réaction exothermique entre le lithium et l'eau.

6 Exemples de réactivité de batteries à anode Li-métal

Des premiers essais ont été réalisés en 2024 sur des batteries rechargeables à anode Li-métal et électrolyte liquide de capacité proche de 5 Ah (testées à SOC100 % après leurs cycles de formation électrochimique). Ces cellules ne correspondent pas aux cellules créées dans les années 80-90 mais correspondent à la nouvelle génération de cellules avec prise en compte du risque d'instabilité anode Li-métal/électrolyte liquide. La solution choisie pour se prémunir de cette incompatibilité (par exemple, modification séparateur, additifs, couche de protection à l'anode) n'est pas communiquée par le fabricant.

Des essais d'agression thermique ont été réalisés, à la fois sur une cellule seule en atmosphère contrôlée (caisson de 169 L rempli d'azote, $O_2 < 2\%$) ainsi qu'en atmosphère libre sur un ensemble de quatre cellules entourées de matériaux isolants. Les photographies avant et après agression des deux essais sont reportées en Figure 9 et témoignent de la forte réactivité observée à toutes les échelles.

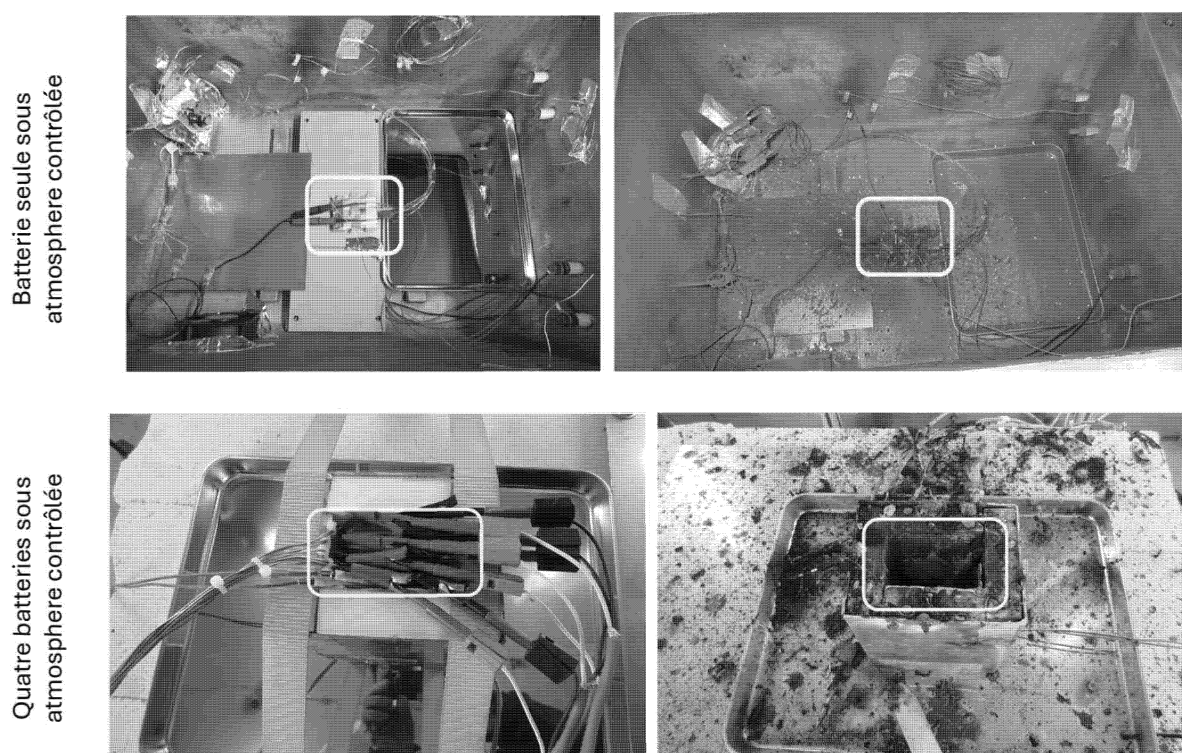


Figure 9 : Images de la cellule (dans l'encadré jaune) avant et après essai

Lors de l'essai à l'échelle cellule, réalisé en milieu confiné et inerté, une chauffe de 675 s, amenant la température de la cellule à 153 °C (11°C/min), a suffi à initier l'emballement thermique. Compte tenu toutefois de la déformation, la cellule (déformation prolongée observée entre T0+1318 s et T0+1450 s) il est possible que localement une température supérieure ait été appliquée à la cellule mais celle-ci n'est pas capturée par les thermocouples qui peuvent perdre le point de contact à cause de la déformation cellule.

La durée de l'emballement thermique peut être estimée visuellement ou en utilisant l'enregistrement sonore. Ces deux méthodes amènent à estimer une durée de réaction très faible (respectivement 5 s et 11 s, voir Figure 10). Dans les deux cas, cette faible durée tend à confirmer les données de la littérature qui pointent du doigt une réactivité intense et condensée dans le temps pour ce type de chimie.

Par ailleurs, des projections de matières incandescentes sont également visibles à la caméra et des températures élevées ont été enregistrées par les thermocouples ($>1200\text{ °C}$). A la lueur des données de littérature et des observations faites en essai, la projection de matière incandescente peut être attribuée à la projection de lithium en fusion.

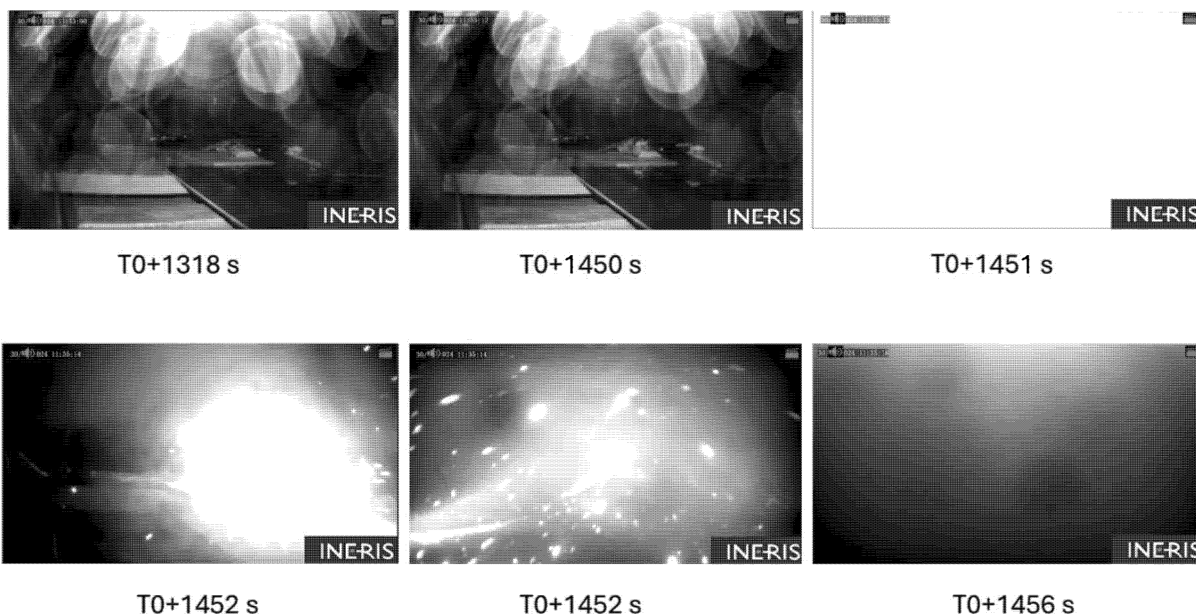


Figure 10 : Réactivité observée lors de l'essai cluster (T0 : début de la chauffe)

A l'échelle d'un assemblage de 4 cellules (nommé cluster), une chauffe de 1239 s a été nécessaire pour déclencher la réaction d'emballement thermique à 8°C/min (correspondant à une température de 193 °C sur la face de la cellule avec le pad). Cet écart de température d'initiation avec l'essai sur cellule seule peut en partie s'expliquer par l'inertie thermique plus importante de l'ensemble des 4 cellules.

La propagation à l'ensemble des cellules a été très rapide avec une perte des quatre tensions cellules sur un intervalle de 4 s (à titre de comparaison pour des cellules Li-ion testées dans les mêmes configurations à l'Ineris des temps de propagation compris entre 15 et 26 s pour des prismatiques et 10 s pour des pouch ont été enregistrés). L'emballement de l'ensemble a induit une très intense réactivité avec de nombreuses projections de métal en fusion, caractéristiques des emballements thermiques de cellules à anode Li-métal. La temporalité s'est montrée également assez brève avec projection de matière et combustion pendant seulement 38 s avec 7 s de projections intenses (cf. Figure 11). Des températures une nouvelle fois supérieures à 1200°C ont été enregistrées et de nombreux thermocouples ont été détruits, traduisant là encore la réactivité intense et en adéquation avec les résultats de la littérature scientifique.

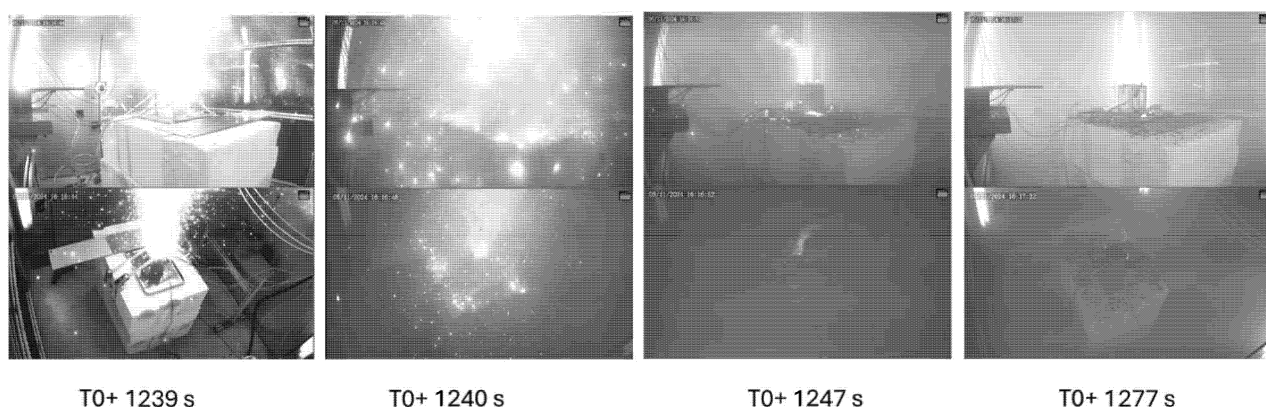


Figure 11 : Réactivité observée lors de l'essai cluster (T0 : début de la chauffe)

Des analyses de gaz ont également été mises en place lors de ces deux essais. Lors de l'essai, cellule en caisson à atmosphère contrôlée (sous N₂), a été notée une très forte production de gaz en comparaison à l'énergie embarquée par la cellule. En effet, une production à hauteur de 2,05 NL/Wh a été mesurée (en comparaison à 0,7 NL/Wh pour les cellules Li-ion testées en caisson inerté selon les données internes Ineris). La raison de cette production élevée de gaz n'est pas identifiée à ce stade.

La composition du mélange gazeux a par ailleurs permis de mettre en avant la présence de nombreuses espèces inflammables et toxiques comme rapporté en Tableau 1.

Tableau 1 : Analyse des gaz émis identifiés lors de l'essai cellule en caisson sous atmosphère contrôlée

	Moles ventées (mol)	Pourcentage (%mol)
CO₂	0.05779	11.9899
CO	0.14588	30.2689
H₂O	0.02952	6.1245
HF	0.00001	0.0019
Ethylène	0.01822	3.7798
Méthane	0.05011	10.3971
Acétylène	0.00642	1.3320
NO	0.00033	0.0683
Propylène	0.00353	0.7326
H₂	0.16861	34.9850
H₂S	0.00086	0.1785
COS	0.00068	0.1416
Total	0.48	100.00

Une forte production de CO et H₂, gaz tous deux inflammables, a ainsi été enregistrée avec également d'autres gaz inflammables en plus faible proportion : acétylène (C₂H₂), éthylène (C₂H₄), méthane (CH₄), propylène (C₃H₆).

Même si à des quantités plus faibles, des gaz toxiques, similaires à ceux résultant de l'emballlement thermique de batterie Li-ion, ont été détectés : NO, HF, CO. A noter, la quantité de HF rapportée ici est sous-estimée par rapport à la quantité réellement produite compte tenu du moyen d'essai caisson utilisé. D'autres gaz toxiques plus spécifiques et non rencontrés lors de l'emballlement thermique de batteries Li-ion ont été détectés : H₂S et COS, probablement issus de la dégradation de produits d'électrolyte. Il est à noter que ces gaz soufrés ont des seuils toxiques très faibles (seuil d'effet irréversible 10 min H₂S sulfure d'hydrogène de 150 ppm (VSTAF) / 41 ppm (AEGL2) et celui du COS sulfure de carbonyle de 69 ppm (AEGL2)).

Lors de l'essai en air libre où une analyse moins étendue a été mise en place, du dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, relargage d'oxygène et de la production de NO et NO_x ont été détectés.

En résumé, les essais de surchauffe menés à l'Ineris sur des batteries à anode Li-métal, batteries pourtant de faible capacité, ont induit de vives réactions avec projection de matière incandescente et feu sur des laps de temps court. Des températures très élevées ont été enregistrées. Par ailleurs, la production de gaz inflammables et toxiques a été détectée dans les deux scénarios étudiés. Il est à noter que, côté toxicité, des gaz soufrés, non détectés usuellement pour du Li-ion, ont été produits et présentent une forte toxicité (COS et H₂S). A noter, la composition du mélange de gaz provient en partie des produits de combustion d'autres composants de la batterie que l'anode Li-métal seule (e.g : cathode, électrolyte, etc.) et n'est donc pas à généraliser pour toutes les batteries à anode en Li-métal.

7 Conclusion

L'analyse des batteries à anode en lithium métallique met en évidence des risques significatifs en matière de sécurité. Si ces batteries offrent une densité énergétique intéressante, elles sont également associées à des dangers accrus en raison de la réactivité du lithium métallique, notamment en cas d'emballement thermique.

Les incidents répertoriés, qu'ils concernent des véhicules électriques (ex. Autolib', bus électriques) ou des sites de stockage de batteries, ont mis en lumière des difficultés d'extinction et une propagation rapide des feux. L'emballement thermique, causé par des abus externes (chaleur, surcharge, impact) ou des défauts internes (croissance de dendrites, court-circuit), entraîne une forte production de chaleur, des projections de lithium et des émissions de gaz notamment du dihydrogène. La toxicité des émissions gazeuses semble elle être essentiellement induite par les autres composants des batteries (notamment l'électrolyte).

Les essais réalisés ont confirmé que ces batteries présentent une réactivité plus intense que celle des batteries Li-ion conventionnelles. Des températures extrêmes (à plus de 1200 °C) et des projections importantes de lithium en fusion ont été observées, compliquant l'intervention des secours. De plus, la stratégie d'extinction classiquement recommandée pour le Li-ion par arrosage massif est à nuancer, car même s'il peut être bénéfique pour ralentir la propagation, l'utilisation d'eau présente des inconvénients spécifiques tels que la formation de dihydrogène et une augmentation de la production de gaz toxiques.

Au final, on pourrait préconiser un arrosage préférentiel de l'environnement et limité à la phase intense de l'incendie (arrosage de la batterie seulement en phase initiale pour limiter la propagation).

Face à ces constatations, la sécurisation des batteries à anode en lithium métallique doit s'appuyer sur plusieurs axes :

- Le développement de technologies et d'architectures systèmes permettant de limiter les émissions de gaz toxiques, et ayant des cinétiques de réaction de propagation aussi lentes que possible ;
- Le développement de protocoles d'intervention adaptés aux incendies impliquant du lithium métallique ;
- La prise en compte des risques tout au long du cycle de vie de la batterie, de la fabrication au recyclage.

Ainsi, bien que les batteries à anode en lithium métallique représentent une solution prometteuse pour l'augmentation de la densité énergétique, leur intégration massive nécessite des mesures de prévention et de protection accrues pour réduire les risques liés à leur utilisation.

8 Références

1. Placke T, Kloepsch R, Dühnen S, Winter M. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2017;21(7):1939-64.
2. Brandt K. Historical development of secondary lithium batteries. *solid state ionics*. 1994;69:173-83.
3. Jarratt E. <https://electricautonomy.ca/2020/09/18/moli-energy-lithium-battery-technology/>. 18 September 2020.
4. He L, Sun Q, Lu L, Adams S. Understanding and Preventing Dendrite Growth in Lithium Metal Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021;13(29):34320-31.
5. Yang H, Guo C, Naveed A, Lei J, Yang J, Nuli Y, et al. Recent progress and perspective on lithium metal anode protection. *Energy Storage Materials*. 2018;14:199-221.
6. Wang R, Cui W, Chu F, Wu F. Lithium metal anodes: Present and future. *Journal of Energy Chemistry*. 2020;48:145-59.
7. Xia S, Wu X, Zhang Z, Cui Y, Liu W. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *Chem*. 2019;5(4):753-85.
8. Note de doctrine opérationnelle - Intervention d'urgence sur les véhicules - IUV. 01 juin 2016.
9. <https://www.sustainable-bus.com/electric-bus/sbb-stuttgart-fire-electric-bus-depot/>.
10. <https://www.evfiresafe.com/post/why-do-e-buses-catch-fire>.
11. BEA-TT. Rapport d'enquête technique sur les incendies de deux bus électriques survenus les 4 et 29 avril 2022. 2024.
12. <https://www.usinenouvelle.com/article/incendie-dans-un-stockage-de-batteries-au-lithium-chez-bollor-logistics-pres-de-rouen.N2086736>
13. Verzoni A. Fatal South Korea Factory Fire Highlights Need for Better Battery Regulation 2024 [Available from: <https://www.nfpa.org/news-blogs-and-articles/blogs/2024/06/24/south-korea-battery-factory-fire-highlights-need-for-better-battery-regulation>].
14. Cohen YS, Cohen Y, Aurbach D. Micromorphological Studies of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions Using inSitu Atomic Force Microscopy. *J Phys Chem B*. 2000;20:12282-91.
15. Foroozan T, Sharifi-Asl S, Shahbazian-Yassar R. Mechanistic understanding of Li dendrites growth by in- situ/operando imaging techniques. *Journal of Power Sources*. 2020;461:228135.
16. Lisbona D, Snee T. A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries. *Process Safety and Environmental Protection*. 2011;89(6):434-42.
17. D'Ovidio G, Martín-Fuertes F, Marugán JC, Bermejo S, Nitti FS. Lithium fire protection design approach in IFMIF-DONES facility. *Fusion Engineering and Design*. 2023;189:113446.
18. Rhein RA. Lithium Combustion: A review. *NAVAL WEAPONS CENTER*. 1990.
19. INRS. Fiche Toxicologique 183, « Lithium et composés », Mars 2017. . Mars 2017.
20. 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.

21. Marlair G, Lecocq A, Bordes A, Christensen P, Truchot B. Key Learnings from Recent Lithium-ion Battery Incidents that have Impacted e-mobility and Energy Storage Fast Growing Market. CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. 2022;90.
22. Bates AM, Preger Y, Torres-Castro L, Harrison KL, Harris SJ, Hewson J. Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries? Joule. 2022;6(4):742-55.
23. Schiemann M, Bergthorson J, Fischer P, Scherer V, Taroata D, Schmid G. A review on lithium combustion. Applied Energy. 2016;162:948-65.
24. Bertrand M, Johnson NB, Jin L, Bates AM, Chartrand P, Torres-Castro L, et al. Unveiling the thermite-driven lithium fire ignition in solid-state batteries. Joule. 2025;9(5):101953.
25. NFPA. NFPA 485 Standard for the Storage, Handling, Processing, and Use of Lithium Metal. 1999.
26. Charbonnel J, Darmet N, Deilhes C, Broche L, Reytier M, Thivel P-X, et al. Safety Evaluation of All-Solid-State Batteries: An Innovative Methodology Using In Situ Synchrotron X-ray Radiography. ACS Applied Energy Materials. 2022;5(9):10862-71.
27. Huang L, Lu T, Xu G, Zhang X, Jiang Z, Zhang Z, et al. Thermal runaway routes of large-format lithium-sulfur pouch cell batteries. Joule. 2022;6(4):906-22.
28. Charbonnel J, Dubourg S, Testard E, Broche L, Magnier C, Rochard T, et al. Preliminary study of all-solid-state batteries: Evaluation of blast formation during the thermal runaway. iScience. 2023;26(11):108078.
29. Held M, Tuchscheid M, Zennegg M, Figi R, Schreiner C, Mellert LD, et al. Thermal runaway and fire of electric vehicle lithium-ion battery and contamination of infrastructure facility. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022;165:112474.
30. Fiche Toxicologique Lithium INRS. 2021;183.
31. Health NJDo. Hazardous Substance Fact Sheet: lithium. 2008.
32. (BEA-RI) BdEedaslri. Rapport d'enquête technique sur l'incendie de l'entrepôt Highway France Logistics 8 à Grand-Couronne (76). 28/03/2025(MTE-BEARl-2025-04).
33. Shahbazian-Yassar SS-AKAR. Oxygen Release Degradation in Li-ion Battery Cathode Materials Mechanisms and Mitigating Approaches. Advanced energy materials. 2019.

