

RAPPORT D'ÉTUDE

07/02/2019

N° DRA-19-180147-00590A

**BATTERIES HAUTE DENSITE ENERGETIQUE
AU LI-S : DIFFERENCES AVEC LA
TECHNOLOGIE LI-ION, EVALUATION DES
RISQUES ET MISE EN SECURITE**

INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable |*

Batteries haute densité énergétique au Li-S : différences avec la technologie Li-ion, évaluation des risques et mise en sécurité

Direction des Risques Accidentels

Verneuil-en-Halatte (60)

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

- ✓ Amandine LECOCQ,
- ✓ Arnaud BORDES.

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Étant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	A. LECOCQ	T. DELBAERE	M-A. SOENEN
Qualité	Chef d'équipe Unité Evaluation de la Sécurité des Equipements et Systèmes Direction des Risques Accidentels	Responsable de l'Unité Unité Evaluation de la Sécurité des Equipements et Systèmes Direction des Risques Accidentels	Responsable du Pôle Substances, Produits et Procédés Direction des Risques Accidentels
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE	9
2. PRINCIPE GENERAL DE FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE LI-S ET COMPARAISON AVEC LA TECHNOLOGIE LI-ION	11
2.1 Principe général de fonctionnement d'une batterie Li-S	11
2.2 Comparaison au principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion.....	12
3. ETAT DE MATURITE DE LA TECHNOLOGIE LI-S ET MARCHES VISES..	15
3.1 Etat du marché global des batteries rechargeables.....	15
3.2 Etat de maturité de la technologie LI-S.....	16
3.3 Marchés visés pour la technologie Li-S et comparaison au Li-ion.....	20
4. PRINCIPAUX AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITES DES BATTERIES LI-S PAR COMPARAISON AUX BATTERIES LI-ION	25
4.1 Principaux avantages des batteries Li-S	25
4.1.1 Energie spécifique élevée	25
4.1.2 Coût et disponibilité des matières premières	26
4.1.3 Décharge complète et stockage prolongée.....	27
4.1.4 Flottabilité nulle	27
4.2 Principales limites des batteries Li-S	27
4.2.1 Complexité des mécanismes réactionnels.....	28
4.2.2 Utilisation d'une anode en lithium métal.....	29
4.2.3 Propriétés isolantes du soufre.....	29
5. IDENTIFICATION DES PRINCIPAUX RISQUES	31
5.1 Typologie de risques similaires aux batteries Li-ion	31
5.1.1 Risques électriques.....	31
5.1.2 Risques thermiques	31
5.1.3 Risques chimiques.....	32
5.2 Risques spécifiques aux batteries Li-S par comparaison aux batteries Li-ion	32
5.2.1 Risque de formation de dendrites de lithium	32
5.2.2 Réactivité du lithium métal avec l'eau	36
5.2.3 Nature des gaz émis	36
5.3 Synthèse de la typologie des principaux risques des batteries Li-S et comparaison aux batteries Li-ion.....	37

6. MISE EN SECURITE DES BATTERIES LI-S	39
6.1 Prévention de la formation de dendrites dans les batteries Li-S.....	39
6.1.1 Formulation de l'électrolyte	39
6.1.2 Protection de l'anode en lithium	40
6.1.3 Choix du séparateur.....	40
6.2 Développement d'un système BMS robuste.....	40
6.3 Stratégie d'intervention en cas d'incendie d'une batterie avec lithium métal	41
6.4 Synthèse des réflexions de mise en sécurité des batteries Li-S.....	44
7. CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....	45
8. REFERENCES CITEES.....	49

RESUME

La technologie lithium-soufre (Li-S) est généralement considérée comme la solution « post-Li-ion » privilégiée pour les applications nécessitant une haute densité d'énergie. Le chapitre 1 présente le contexte général. Le principe de fonctionnement de cette technologie est décrit dans le chapitre 2. Cette technologie repose sur des mécanismes réactionnels complexes impliquant la conversion du soufre S_8 en Li_2S , en passant par des espèces intermédiaires actives : les polysulfures de lithium. Ce principe de fonctionnement est différent de la technologie Li-ion qui repose sur l'intercalation d'ions lithium.

Le chapitre 3 montre que la technologie Li-ion devrait rester la technologie de choix pour la prochaine décennie. La commercialisation de masse des batteries Li-S est attendue à horizon 2030 même si à ce jour, des cellules Li-S prototypes sont déjà commercialisées par une entreprise britannique, acteur industriel majeur du marché dans ce domaine. Les marchés visés par la technologie Li-S sont, dans un premier temps, l'aéronautique et le spatial. A plus long terme, la technologie pourrait également équiper des véhicules électriques lourds (camions, bus). La technologie Li-S ne devraient pas gagner le marché des voitures électriques, à moins que des avancées permettant un gain majeur en densité volumique soient réalisées.

Les principaux avantages et limites de la technologie Li-S sont décrits dans le chapitre 4. Les avantages majeurs portent sur l'énergie spécifique (théoriquement 5 fois plus élevée que le Li-ion mais en pratique de l'ordre de 2 à 3 fois plus élevée ~ 600 Wh/kg pour le Li-S contre ~ 280 Wh/kg pour le Li-ion), sur le faible coût et l'abondance du soufre. Les limites majeures de cette technologie concernent la complexité des mécanismes réactionnels, les réactions parasites des polysulfures de lithium occasionnant de l'autodécharge et une perte d'efficacité, le régime de charge/décharge limité, la réactivité de l'anode en lithium métal et la nature isolante électrique du soufre. Ces limites font déjà l'objet de nombreux travaux de recherche.

Les principaux risques associés à la technologie Li-S sont identifiés et comparés à ceux des batteries Li-ion dans le chapitre 5, sur la base de nos connaissances actuelles et celles disponibles dans la littérature. En particulier, et de façon similaire aux risques liés à l'utilisation des batteries Li-ion, des conditions inhabituelles et/ou abusives d'utilisation des batteries Li-S peuvent entraîner des fuites d'électrolytes liquides corrosives et toxiques, et/ou un dégagement de fumées avec ou sans inflammation comportant des gaz toxiques et corrosifs. Les différences entre les deux technologies portent essentiellement, pour les batteries Li-S, sur la présence d'une anode en lithium métal et l'utilisation d'une cathode à base de soufre. En effet l'anode en lithium métal favorise la formation et la croissance de dendrites avec un risque de court-circuit interne qui, s'il est massif, peut mener à des échauffements internes importants et provoquer un feu. L'utilisation d'une cathode à base de soufre peut entraîner la formation potentielle des gaz toxiques spécifiques H_2S (également inflammable) et SO_2 dans certaines conditions (emballement thermique par exemple).

Des pistes de réflexion pour la mise en sécurité des batteries Li-S vis-à-vis des risques identifiés à ce stade sont indiqués dans le chapitre 6 ; ils portent notamment sur le choix des matériaux, sur le développement d'un Battery Management System fiable et robuste, sur le choix d'une stratégie d'intervention adaptée en cas d'incendie d'une batterie Li-S.

Ce rapport s'appuie essentiellement sur les connaissances disponibles dans la littérature à ce jour, étant donné le déploiement commercial encore limité de la technologie Li-S et le faible retour d'expérience à ce stade en termes de résultats d'essais de sécurité sur cette technologie. Une évaluation des risques plus détaillée des batteries Li-S nécessite la réalisation d'essais de sécurité afin d'évaluer les effets toxiques et thermiques en cas de défaillance.

1. INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE

De nombreuses technologies de stockage d'énergie sont en cours de développement tant pour des applications mobiles que fixes. Parmi les systèmes de stockage électrochimiques existants, la technologie lithium-ion (Li-ion) s'impose comme l'une des principales solutions de stockage pour la décennie à venir en raison notamment de son poids faible, sa tension en circuit ouvert élevée, sa capacité élevée et sa densité d'énergie supérieure aux autres technologies de batteries rechargeables classiques (Ni-MH, Ni-Cd et l'acide-plomb).

Cependant, les performances de la technologie Li-ion atteignent quasiment leurs limites théoriques et les besoins en densité d'énergie sont de plus en plus importants. Un saut technologique est donc nécessaire en matière de stockage électrochimique. La technologie lithium-soufre (Li-S) est généralement considérée comme la solution « post-Li-ion » privilégiée pour les applications nécessitant une haute densité d'énergie. L'idée de combiner le lithium et le soufre dans des batteries n'est pas nouveau¹. Peled² et Abraham³ ont travaillé sur ce type de système au début des années 1980, mais ensuite peu de travaux ont porté sur cette technologie jusqu'à récemment.

Au cours de la dernière décennie, le nombre de recherches académiques sur la technologie Li-S est en forte croissance⁴. Ces recherches couvrent de nombreux domaines comme le développement de matériaux⁵, la compréhension fondamentale et la modélisation, ou encore le développement d'algorithmes pour le Battery Management System (BMS).

L'intérêt des industriels pour développer la technologie Li-S est grandissant, compte-tenu notamment de l'énergie spécifique théorique 5 fois plus élevée qu'une batterie Li-ion de composition classique (LiCoO₂/graphite)⁶ et de son coût plus faible lié à l'abondance du soufre sur la terre. Cependant, la commercialisation des batteries Li-S est freinée par plusieurs difficultés telles que la nature isolante électrique du soufre et la dissolution d'espèces intermédiaires (polysulfures) créant une perte de soufre actif et une chute des performances électrochimiques.

Le présent rapport a pour objectif :

- de décrire succinctement le principe général de fonctionnement d'une batterie Li-S et le comparer à celui de la technologie Li-ion,
- de présenter l'état de maturité de la technologie Li-S et les marchés visés,
- de recenser les principaux avantages et les limites de la technologie Li-S vis-à-vis du Li-ion,
- de décrire les principaux risques pressentis des batteries Li-S et de les comparer à ceux des batteries Li-ion,
- de présenter les travaux visant la mise en sécurité des batteries Li-S, notamment les pistes d'amélioration à l'échelle des matériaux.

Ce rapport s'appuie essentiellement sur les connaissances disponibles dans la littérature à ce jour, étant donné le déploiement commercial encore limité de la technologie Li-S et le faible retour d'expérience à ce stade en termes de résultats d'essais de sécurité sur cette technologie.

2. PRINCIPE GENERAL DE FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE LI-S ET COMPARAISON AVEC LA TECHNOLOGIE LI-ION

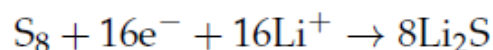
2.1 PRINCIPE GENERAL DE FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE LI-S

Les batteries Li-S conventionnelles sont constituées de quatre éléments principaux :

- une cathode (électrode positive), comportant du soufre en tant que matière active,
- une anode (électrode négative) en lithium métal,
- un électrolyte organique composé d'un sel de lithium, généralement le bistrifluorométhanesulfonimide de lithium (LiTFSI) dissous dans un mélange de solvants de type éther (dioxolane/diméthoxyéthane par exemple) auxquels sont ajoutés un ou plusieurs additifs¹,
- un séparateur poreux imbibé d'électrolyte, qui sépare l'anode et la cathode en empêchant le passage d'électrons pour éviter les courts-circuits⁶ mais en permettant le passage des ions.

L'anode et la cathode sont connectées à un circuit externe. Lors de la décharge, les ions lithium de l'anode diffusent vers la cathode, pendant que les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode par l'intermédiaire du circuit externe. Lors de la charge, le processus inverse se produit ; une source de puissance externe force les électrons à se déplacer de la cathode à l'anode par l'intermédiaire du circuit externe pendant que les ions lithium diffusent à travers le séparateur vers l'anode⁷.

En principe, le soufre existant en tant que molécule octatomique en forme d'anneau (S_8) devrait être réduit en Li_2S en tant que produit final de décharge, et oxydé en soufre lorsque la batterie serait chargée. La réaction complète peut être représentée par l'équation de réaction suivante⁸ :



Cependant, les processus réels de décharge et charge sont extrêmement complexes et accompagnés de multiples réactions secondaires simultanées. Une illustration schématique décrivant le mécanisme de fonctionnement d'une batterie Li-S et un profil de cyclage typique sont représentés en figure 1.

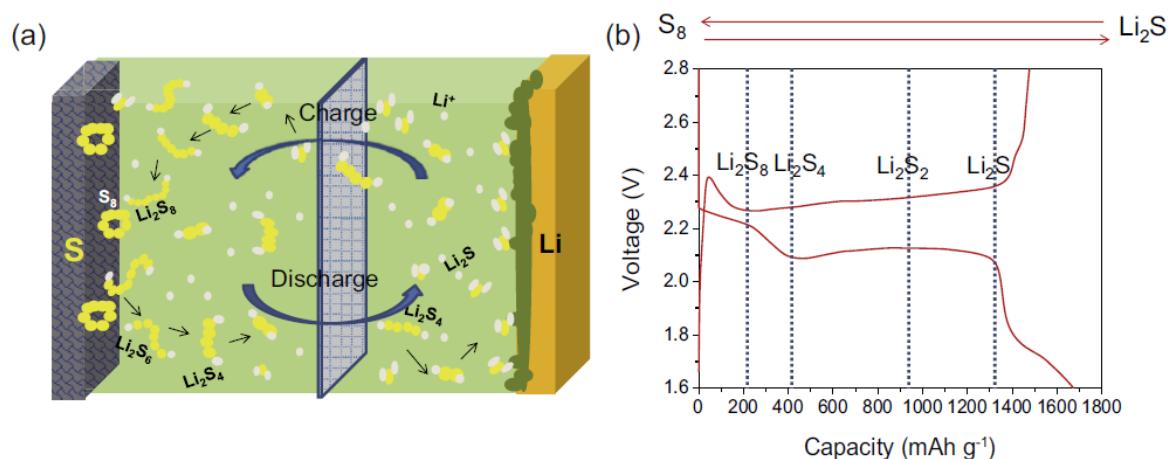


Figure 1 : a) Illustration schématique des réactions d'oxydo-réduction des batteries Li-S b) profil de charge/décharge galvanostatique et composés chimiques typiques à chaque étape⁷

Le processus de décharge possède deux ou trois étapes de réduction en fonction de la composition de l'électrolyte^{9,10,11}. La première étape, réaction à la cinétique rapide, correspond à la réduction de S₈ en des polysulfures de lithium Li₂S₄ à la cathode à une tension d'environ 2,4 V alors qu'une réaction d'oxydation du lithium métal en Li⁺ se produit à l'anode. Ces polysulfures Li₂S₄ vont se dissoudre et migrer dans l'électrolyte organique. La longueur des chaînes des polysulfures solubles se réduit au cours du processus de décharge pour former des polysulfures Li₂S_x de faible ordre (2 < x < 4) et Li₂S en fin de décharge.

Pendant le processus de charge, les réactions inverses se produisent, avec les ions Li⁺ se réduisant en Li métal et les polysulfures de faible ordre s'oxydant de Li₂S jusqu'à Li₂S₈ et éventuellement S₈.

Une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase) se forme à la surface de l'anode en lithium des batteries Li-S. Les ions lithium traversent cette couche de SEI pour atteindre l'anode pendant que la couche SEI, lorsqu'elle est stable, limite la réaction de l'anode avec les polysulfures de l'électrolyte⁶. L'effet bénéfique d'un additif (le LiNO₃) ajouté dans la solution d'électrolyte a été démontré ; il permet d'améliorer la passivation de l'anode et de diminuer significativement les réactions possibles entre les polysulfures et l'anode en lithium métal¹.

2.2 COMPARAISON AU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE LI-ION

A l'instar des batteries Li-S, les batteries Li-ion commerciales sont constituées de 4 éléments principaux ; leur composition est néanmoins bien différente :

- une cathode (électrode positive), comportant des oxydes ou des phosphates d'éléments de transition lithiés en tant que matière active,
- une anode (électrode négative) à base de carbone sous forme de graphite en tant que matière active,
- un électrolyte organique composé d'un sel de lithium, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), dissout dans un mélange de solvants de carbonates organiques auxquels sont ajoutés un ou plusieurs additifs,
- un séparateur, en polyéthylène et/ou polypropylène, perméable aux ions, placé entre l'anode et la cathode afin d'empêcher le contact entre les électrodes.

Le mécanisme de fonctionnement d'une batterie Li-ion est également différent de celui d'une batterie Li-S. Les matériaux actifs dans les batteries Li-ion fonctionnent en incorporant de manière réversible des ions lithium par un mécanisme d'intercalation au cours duquel les ions lithium sont réversiblement retirés et insérés sans modifications significatives de la structure de ces matériaux¹². Lors de la charge d'une batterie Li-ion, le matériau actif à l'électrode positive est oxydé et le matériau actif à l'électrode négative est réduit. Dans ce processus, les ions lithium sont désinsérés de l'électrode positive et intercalés au sein de l'électrode négative, comme illustré par les réactions de la figure 2. LiMO₂ représente l'oxyde de métal de l'électrode positive (matériau actif), tels que LiCoO₂, LiNiMnCoO₂, etc. et C le matériau actif à l'électrode négative, tel que le graphite.

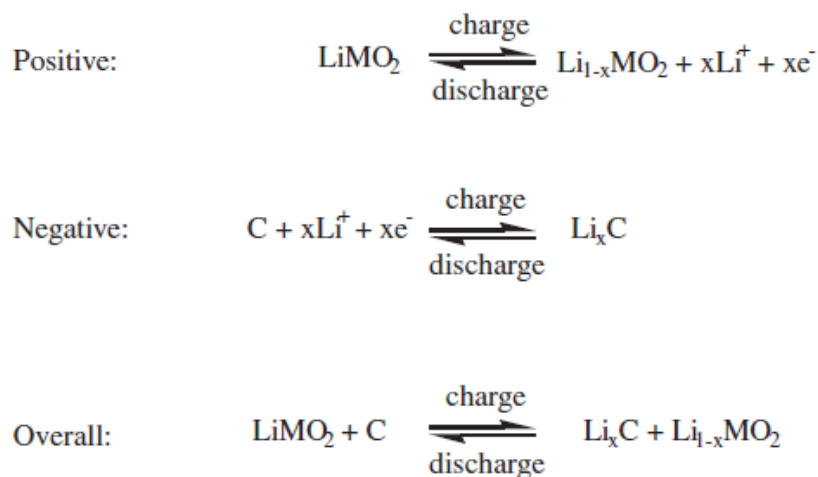


Figure 2 : Electrode et réactions d'une batterie Li-ion¹²

Le fonctionnement schématique d'une batterie Li-ion est représenté sur la figure 3. Pendant la décharge, la libération d'un électron se produit au niveau de l'électrode négative (anode), il est acheminé par l'intermédiaire d'un circuit externe à l'électrode positive (cathode). Simultanément, un ion Li^+ est intercalé dans le matériau de cathode et un ion Li^+ est libéré de l'anode.

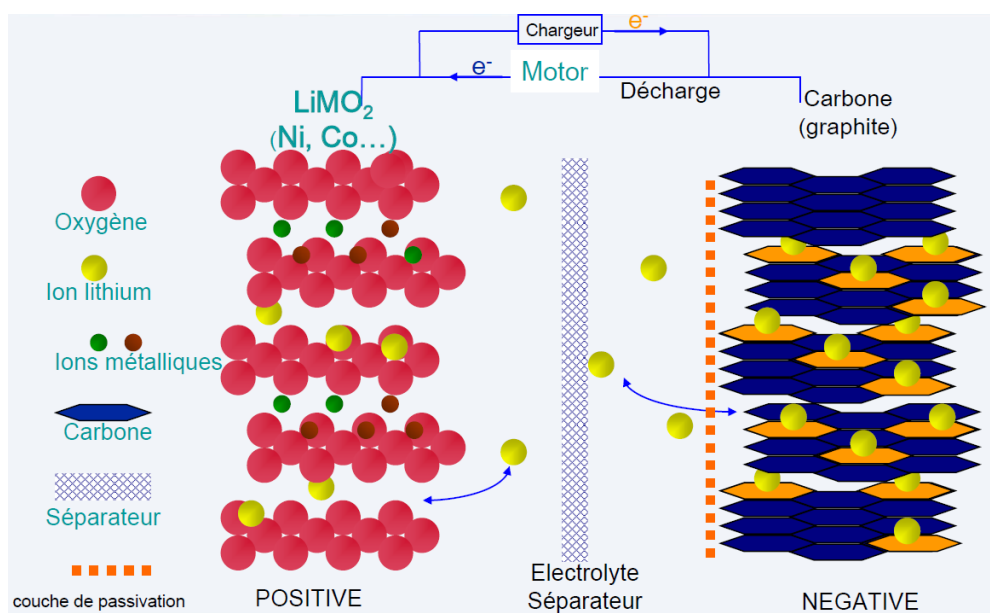


Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion lors de la décharge¹³

Lors de la première charge d'une batterie Li-ion, une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase) se forme à la surface de l'anode ; elle provient principalement de la réduction des solvants de l'électrolyte (carbonates organiques)¹⁴. Cette couche de passivation est nécessaire au bon fonctionnement de la batterie. Afin de conserver l'intégrité de la SEI tout au long du cycle de vie de la batterie et améliorer ses propriétés, des additifs sont couramment ajoutés dans l'électrolyte¹⁵ (le carbonate de vinylène par exemple).

3. ETAT DE MATURITE DE LA TECHNOLOGIE LI-S ET MARCHES VISES

3.1 ETAT DU MARCHÉ GLOBAL DES BATTERIES RECHARGEABLES

L'évolution du marché des batteries rechargeables de 1990 à 2016 à l'échelle mondiale est représentée sur la figure 4. Les batteries acide-plomb (lead-acid) représentent la plus grande part de marché de 1990 à 2016, avec ~ 80 % des parts du marché en 2016 (barre bleue sur le graphique de droite de la figure 4). Parmi les autres technologies (graphique de gauche de la figure 4), la technologie Li-ion représente la plus forte progression de part de marché au cours de cette période (barre rouge sur le graphique) et la majeure partie des investissements.

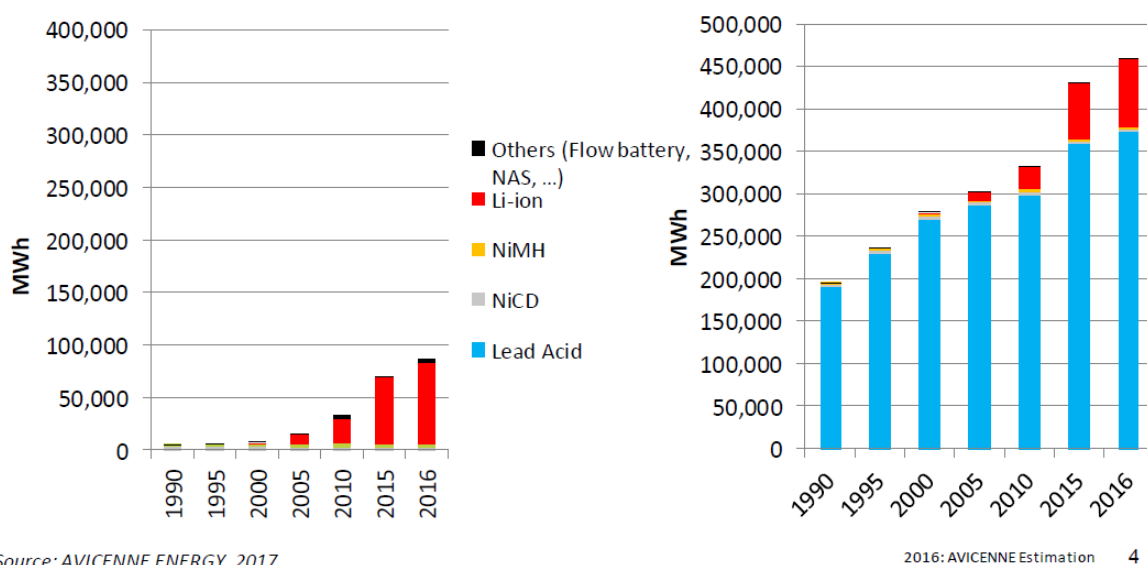
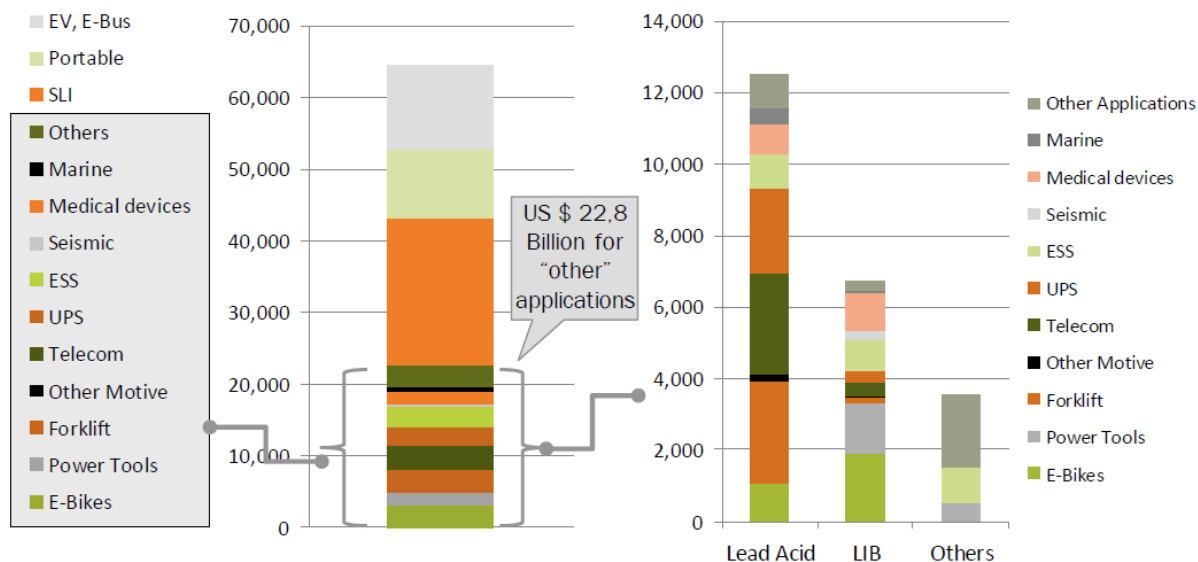


Figure 4 : Evolution du marché mondial des batteries rechargeables entre 1990 et 2016¹⁶

Le marché des batteries rechargeables représentait 65 billions de dollars américains en 2016 répartis sur de nombreuses applications (figure 5). La part de marché la plus importante concerne l'application « SLI », i.e. les batteries de démarrage et d'allumage pour les véhicules légers, camions, bateaux, motos, etc., suivie par la mobilité électrique (véhicule électrique (EV) et bus électriques (E-bus)), puis les applications portatives. Néanmoins, une part de marché importante (22,8 billions US\$) est répartie sur les autres applications (stationnaire, industriels, naval, appareils médicaux, outillage, vélos électriques, etc.).



1- Pack level: Pack including cells, cells assembly, BMS, connectors – Power electronics (DC DC converters, invertors...) not included

Source: AVICENNE ENERGY, 2017

2016: AVICENNE Estimation 6

SLI: Start light and ignition batteries for cars, truck, moto, boat, etc...

Portable: consumer electronics (cellular, portable PCs, tablests, camera...), data collection and handy terminals

Power tools: power tools but also gardening tools - EV: Electric Vehicles - ESS: energy system storage –

LIB: Li-ion batteries

Figure 5 : répartition des parts de marchés des batteries rechargeables par type d'application en 2016¹⁶

3.2 ETAT DE MATURITE DE LA TECHNOLOGIE LI-S

Introduites pour la première fois sur le marché au début des années 1990 par Sony Corporation, la technologie Li-ion devrait rester la technologie de choix pour la prochaine décennie ; bénéficiant d'un certain nombre de développements visant l'amélioration des performances et/ou de la sécurité ainsi que la réduction du coût. Ces développements, résumés dans la figure 6¹⁷, comprennent par exemple (liste non exhaustive) :

- la réduction de la teneur en cobalt pour les chimies de cathodes existantes visant la réduction du coût et l'augmentation de la densité d'énergie; par exemple le remplacement du matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC 111) par $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC 622) ou $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC 811) – puis à plus long terme (horizon 2025), l'utilisation d'autres types de matériaux tels que les oxydes de manganèse spinels (ex. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) possédant un potentiel de fonctionnement élevé (proche de 5 V),
- l'incorporation d'une faible teneur en silicium ou oxyde de silicium (SiO_x) dans l'anode en graphite afin d'augmenter la densité d'énergie¹⁸,
- l'utilisation d'électrolytes gélifiés à base de polymère puis à plus long terme des électrolytes solides (« solid state electrolyte ») visant une amélioration de la sécurité¹⁷ en remplacement des électrolytes liquides classiques à base de solvants inflammables. L'utilisation de liquides ioniques est également une alternative aux solvants organiques traditionnels ; leur bonne stabilité thermique se traduit par une inflammabilité réduite et un effet retardateur de flamme¹⁹.

La commercialisation plus large de batteries « post Li-ion », en particulier les technologies Li-S et Li-air possédant une densité d'énergie théorique plus élevée et un coût plus faible, est attendue à horizon 2030.

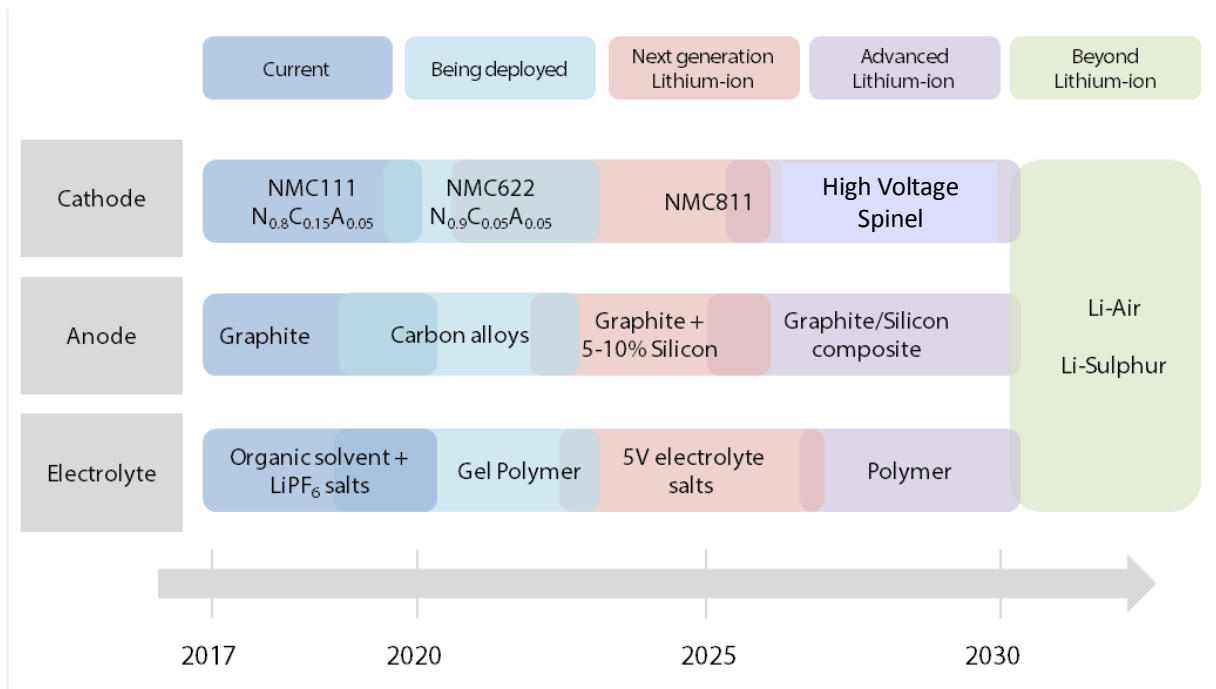


Figure 6 : Chronologie de la commercialisation attendue des technologies de batteries¹⁷

A ce jour, des cellules Li-S prototypes (ligne de production à l'échelle pilote) sont commercialisées par l'entreprise britannique OXIS Energy, Ltd., pionnier de la recherche et de la commercialisation de ce type de technologie depuis 2000²⁰. L'entreprise développe et assemble les composants essentiels de la cellule : la cathode, l'anode, le séparateur et l'électrolyte. Selon le fabricant, la première étape vers une commercialisation de masse est de fabriquer une batterie possédant une énergie spécifique de 400 Wh/kg possédant une durée de vie décente, visant des marchés de niche. OXIS Energy commercialise des cellules de format « Pouch » atteignant une énergie spécifique de 400 Wh/kg (figure 7²¹).

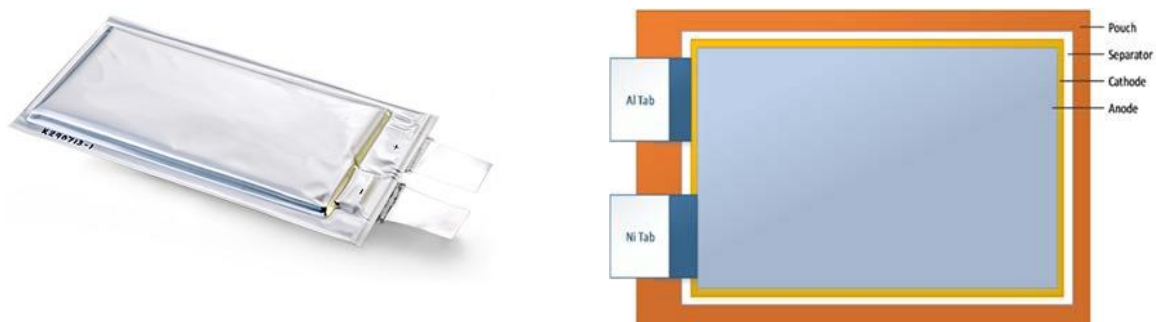


Figure 7 : Cellules de type « Pouch » commercialisées par Oxis Energy

Oxis Energy est actuellement l'acteur industriel le plus important du marché pour la technologie Li-S. D'autres entreprises s'intéresseraient également à cette technologie ; des articles de presse de 2015²² relatent que Sony prévoit d'intégrer des batteries Li-S dans des produits électroniques pour 2020.

Concernant la recherche académique, le nombre de publications dans le domaine de la recherche sur le Li-S par an a considérablement augmenté passant de moins de 50 publications scientifiques en 2010 à plus de 900 en 2016²³. La figure 8 montre la répartition du nombre de publications par sujet de recherche sur la technologie Li-S et la comparaison de ces sujets de travaux avec ceux recommandés dans des articles de type *review* sur cette technologie. Cette comparaison montre clairement que la majorité des publications portent sur les nouveaux matériaux de cathode alors que les recommandations dans les articles de type *review* portent sur une approche plus équilibrée des travaux de recherche sur les différents composants de la cellule, la conception et les procédés de fabrication des cellules Li-S.

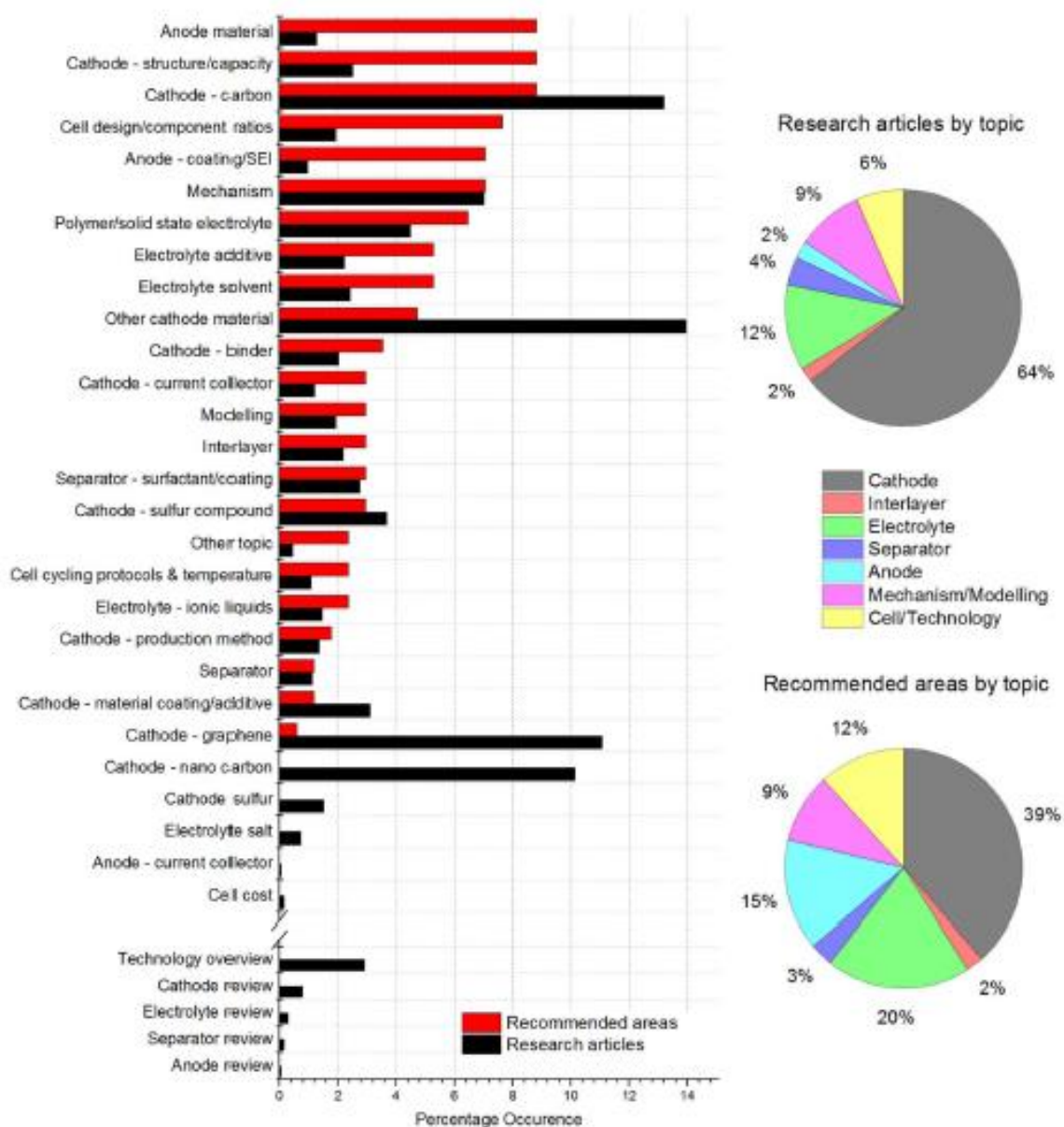


Figure 8 : Comparaison des sujets abordés dans les articles de recherches issus de l'abstract de 1524 articles avec les sujets de recherches recommandés dans les articles de type *review*²³

Au niveau européen, la commission Européenne soutient la recherche pour le développement des batteries Li-S. Nous pouvons citer les projets terminés ou en cours suivants (liste non exhaustive) :

- le projet FP7 LISSEN (Lithium Sulfur Superbattery Exploiting Nanotechnology)²⁴ coordonnée par Sapienza Innovazione achevé en 2015, portant sur l'identification et le développement de matériaux d'électrode et d'électrolytes nano-structurés pour des batteries Li-S. Le projet visait en particulier le développement d'électrolyte à base de liquides ioniques, d'une anode composite Si/C en remplacement de l'anode en lithium métal, et d'une cathode composite S/C nano-structurée,
- le projet FP7 EUROLIS (Advanced European lithium sulphur cells for automotive application)^{25,26} coordonné par l'Institut National de Chimie de Slovénie (NIC) achevé en 2016, portant sur le développement de matériaux (cathode, séparateur, électrolyte, additifs, etc.) intégrés dans des prototypes de cellules Li-S pour les applications automobiles,
- le projet H2020 ECLIPSE (European Consortium for Lithium-Sulfur Power for Space Environments)²⁷ coordonné par Airbus Defense and Space achevé en 2017, portant notamment sur l'optimisation des principaux composants des cellules (cathode, anode, séparateur et électrolyte) pour atteindre 400 Wh/kg et l'étude de systèmes pour l'intégration dans l'architecture des satellites et des lanceurs,
- le projet H2020 HELIS (High Energy Lithium Sulphur cells and batteries)^{28,29} qui s'achèvera en 2018 est une continuité des travaux du projet EUROLIS, coordonné par l'Institut National de Chimie de Slovénie (NIC), dont l'objectif est d'améliorer les performances et la durée de vie des cellules Li-S par le développement de matériaux des différents composants (cathode, anode, séparateur et électrolyte) et dont l'application visée est l'automobile. L'INERIS est l'un des partenaires de ce projet avec pour mission d'évaluer la sécurité des cellules développées,
- le projet H2020 ALISE (Advanced Lithium Sulphur battery for xEV)^{30,31} qui s'achèvera en 2019, coordonné par le centre technologique LEITAT portant sur le développement et l'industrialisation de nouveaux matériaux pour les batteries Li-S (anode, cathode, séparateur, électrolyte) ainsi que sur la compréhension des mécanismes mis en jeu avec l'objectif est de répondre aux besoins et aux caractéristiques attendues de l'industrie automobile européenne, de la feuille de route européenne sur les matériaux, des facteurs sociaux des consommateurs de véhicules et des tendances futures en matière de compétitivité et de positionnement des entreprises européennes,
- le projet H2020 LISA (Lithium Sulfur for Safe Road electrification)³², démarré le 1^{er} janvier 2019, coordonné par le centre technologique LEITAT a pour objectif de concevoir et de fabriquer des cellules Li-S à base d'électrolyte tout solide et de travailler sur la protection de l'anode en lithium métal. Le marché visé est l'automobile.

De plus, le programme européen GV-13-2017 « *Production of next generation battery cells in Europe for transport applications* » a pour objectif de soutenir le développement futur d'une base de production pour les prochaines générations de cellules Li-ion ou post Li-ion (incluant les batteries Li-S) en Europe qui serait en mesure de concurrencer les leaders mondiaux actuels du secteur³³. La maturité de certaines technologies (dont Li-S) n'est actuellement pas suffisante pour envisager une exploitation industrielle à grande échelle. Des investissements significatifs en recherche et développement dans ce domaine sont nécessaires.

3.3 MARCHES VISES POUR LA TECHNOLOGIE LI-S ET COMPARAISON AU LI-ION

Les cellules Li-S sont plus légères que les batteries Li-ion, mais pas nécessairement plus petites⁴. Les cellules Li-S entreront probablement sur les marchés où la masse est le facteur le plus important. Ainsi, les véhicules aériens sans conducteur de longue durée et de haute altitude (HALE UAVs¹) sont les meilleurs candidats pour l'adoption des batteries Li-S dans le futur proche²³. Ces aéronefs volent dans la stratosphère en utilisant des panneaux solaires pour alimenter leur système de propulsion. Ils rechargent lentement leurs batteries le jour et utilisent les batteries la nuit, leur permettant de rester dans la stratosphère durant des jours, semaines ou mois. Les systèmes les plus connus sont Project Loon³⁴ et Airbus Zephyr³⁵. Ainsi, la technologie Li-S devrait dans un premier temps être déployée pour ce type d'application HALE UAVs en adéquation avec les caractéristiques actuelles des cellules Li-S qui sont plus légères qu'aucun autre type de cellules sur le marché, qui possèdent un régime de charge et de décharge lent à C/10² et une durée de vie encore limitée à ce jour (200 cycles). En outre, ce type d'application utilise en continu la batterie, qui n'est donc pas soumise à de l'autodécharge. Ce marché est à haute valeur ajoutée et de volume faible à modéré.

En dehors des HALE UAVs, le périmètre des applications reste limité sans développement supplémentaire de la technologie Li-S puisque de nombreuses applications nécessitent un régime de fonctionnement et une durée de vie plus élevés⁴. Les applications futures dépendront des améliorations apportées à la technologie Li-S qui peuvent être divisées en 3 catégories : la durée de vie exprimée en nombre de cycles, le régime de charge/décharge exprimé en xC/xD³, ou à la fois la durée de vie et le régime de charge/décharge. Des voies de développement possibles prenant en compte ces trois axes d'amélioration sont représentées dans la figure 9²³.

¹ HALE UAVs : High Altitude Long Endurance unmanned aerial vehicles

² C/10 = recharge ou décharge en 10 h

³ C pour charge, D pour décharge. x représente un chiffre correspondant au régime de charge/décharge. Plus le chiffre est élevé, plus la charge/décharge est rapide. Par exemple 0,1C/0,1D = C/10 ou D/10 correspond à une charge / décharge en 10 h ; 1C / 1D correspond à une charge / décharge en 1 h ; 5C / 5D représente une charge/décharge en 12 min.

Les applications des cellules Li-S attendues en fonction des progrès en termes de durée de vie, de régime de charge/décharge (puissance) à plus ou moins long terme sont résumées dans la figure 10⁴.

Pour des cellules Li-S possédant une énergie spécifique de 400 Wh/kg avec une durée de vie améliorée mais un régime de charge/décharge faible (typiquement C/10), le secteur spatial est approprié, en particulier les satellites, qui représenteraient un marché à haute valeur ajoutée et de volume faible à modéré. A plus long terme, le marché des véhicules électriques lourds tels que les bus et les camions pourrait être approprié en raison de la masse plus faible des batteries Li-S et du régime de charge/décharge plutôt lent (décharge tout au long de la journée et recharge toute la nuit). Ce marché est évalué à faible valeur ajoutée et de volume important.

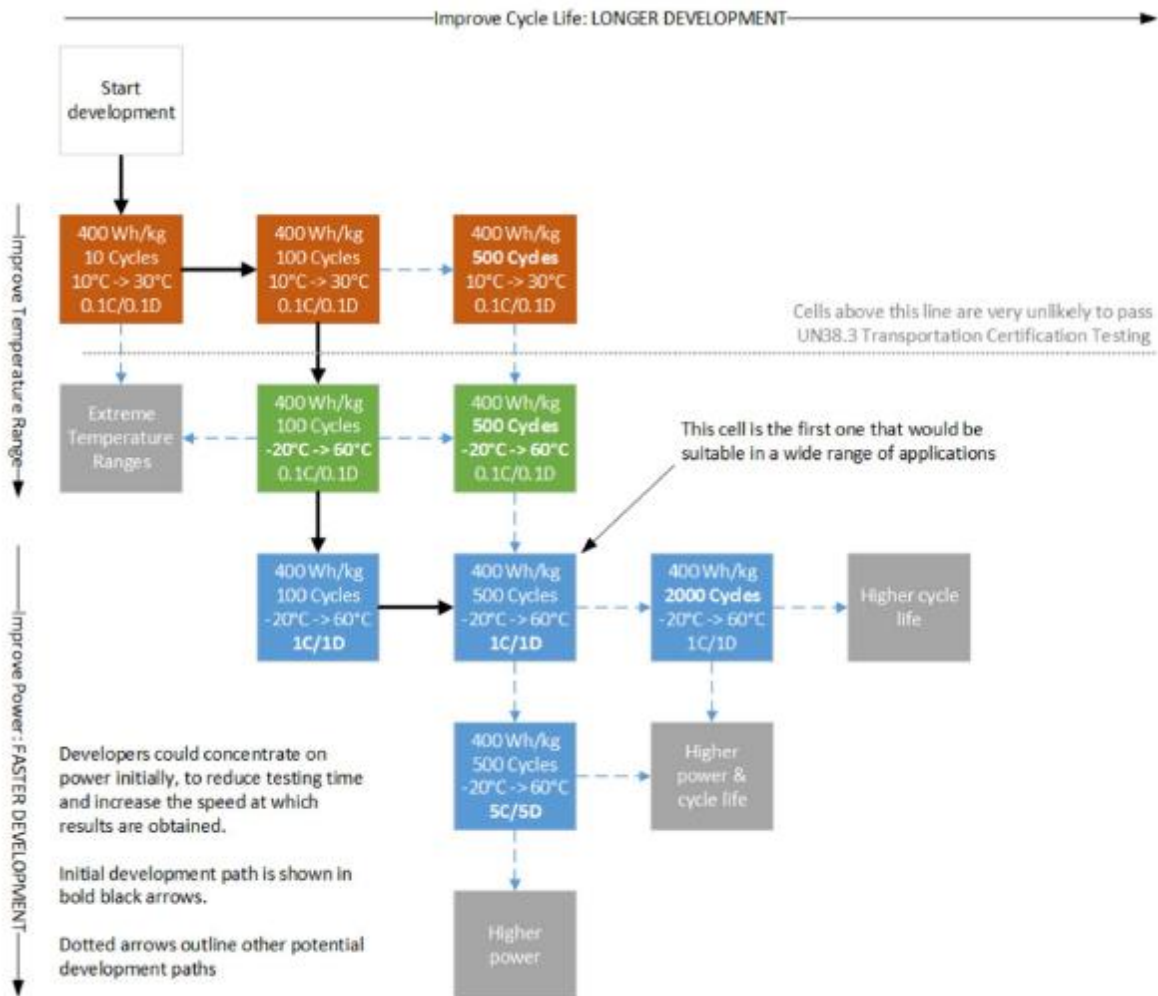


Figure 9 : Exemple de voies de développement des cellules Li-S²³

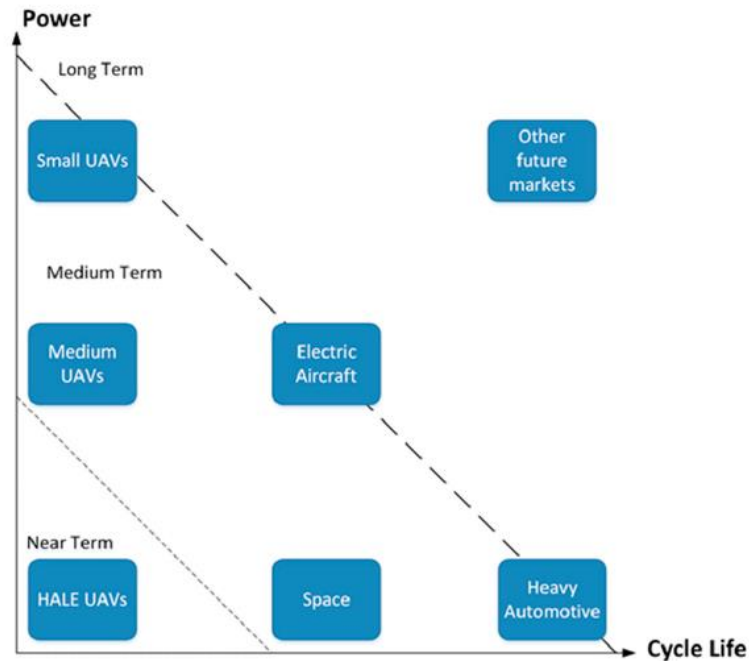


Figure 10 : Applications attendues des cellules Li-S à court, moyen et long terme en fonction des améliorations en régime de charge/décharge (puissance) et en durée de vie⁴

Des cellules Li-S possédant une énergie spécifique de 400 Wh/kg avec un régime de charge/décharge élevé (typiquement 5C) mais avec une durée de vie faible pourraient être utiles pour les applications suivantes⁴ :

- des petits véhicules aériens sans conducteur (UAVs) tels que des drones utilisés à des fins de loisir, de cartographie, de livraison ou de photographie. Ce marché est évalué à faible valeur ajoutée et de volume modéré,
- de grands drones actuellement utilisés pour la surveillance et dans le domaine militaire notamment, avec un temps de vol de 8 à 10h. Ce marché s'étendant également aux secteurs civils, il est évalué à moyenne valeur ajoutée et de faible volume mais pouvant augmenter,
- des avions électriques pour lesquelles une forte puissance servirait pour le décollage par exemple. Ce marché sera long à développer, notamment en raison de l'obtention des certifications réglementaires nécessaires pour ce type d'application. Ce marché est évalué à haute valeur ajoutée, de faible volume au stade de la conception et nécessitant des développements supplémentaires pour un plus grand déploiement. Dans le domaine de l'aviation, OXIS Energy développe des cellules Li-S pour une intégration dans un avion électrique à deux passagers³⁶.

D'autres marchés peuvent être visés, par exemple le secteur de la marine pour l'alimentation de véhicules sous-marins autonomes (AUVs⁴) en raison de la flottabilité nulle des cellules Li-S, permettant de réduire les flotteurs en mousse du véhicule et ainsi un gain en termes de coût, poids et volume³⁶.

⁴ AUVs : Autonomous Underwater Vehicles

Une cellule de haute énergie spécifique, de haute puissance et à durée de vie élevée est difficile à atteindre. Il est estimé que les batteries Li-S deviendront dans un premier temps la technologie de choix pour les applications aéronautiques et spatiales. Des marchés supplémentaires tels que les véhicules électriques lourds devraient également être visés. Il est estimé que d'autres technologies que le Li-S domineront le marché des biens de consommations incluant les voitures électriques, à moins que des avancées permettant un gain majeur en densité volumique ne soient réalisées sur la technologie Li-S⁴. Certains projets de recherches listés au § 3.2 concernent l'amélioration de la technologie Li-S visant le secteur automobile électrique et hybride.

En ce qui concerne la technologie Li-ion, la répartition des parts de marchés est aujourd'hui différente de celle estimée pour la technologie Li-S. L'évolution temporelle des principales applications de la technologie Li-ion dans le monde sont représentées sur la figure 11. Les produits de consommation électronique (ordinateurs portables, téléphones, etc.) représentent la majorité des parts de marché avec un volume de vente (en MWh) qui s'est stabilisé à partir de 2013. D'autres applications pour la technologie Li-ion se sont développées, telles que les véhicules électriques et bus électriques (E-bus), les applications industrielles comprenant les systèmes de stockage stationnaire (ESS) ainsi que d'autres applications telles que les appareils médicaux, l'outillage, les vélos électriques, etc.

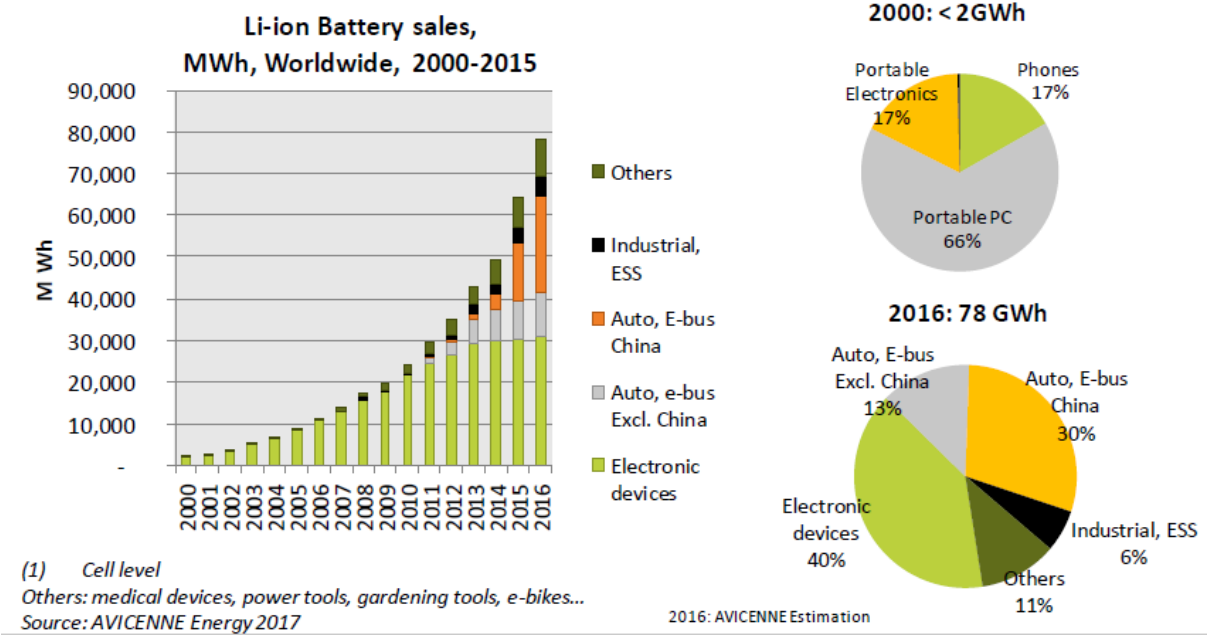


Figure 11 : Evolution des principales applications des batteries Li-ion à l'échelle mondiale entre 2000 et 2016¹⁶

4. PRINCIPAUX AVANTAGES ET PRINCIPALES LIMITES DES BATTERIES LI-S PAR COMPARAISON AUX BATTERIES LI-ION

Ce chapitre a pour objectif de recenser les principaux avantages et les principales limites en termes de performances fonctionnelles et d'aspects technico-économiques des batteries Li-S par comparaison aux batteries Li-ion. Il ne prend pas en compte l'aspect sécurité développé au chapitre 5.

4.1 PRINCIPAUX AVANTAGES DES BATTERIES LI-S

4.1.1 Energie spécifique élevée

Le principal avantage de la technologie Li-S est son énergie spécifique théorique et sa capacité théorique bien plus élevées qu'une batterie Li-ion de composition classique (LiCoO₂/graphite) comme le montre le tableau 1. Cela provient de l'utilisation d'une anode en lithium métal pour le Li-S à la place du graphite pour le Li-ion et de la cathode à base de soufre qui stocke plus de charge par unité de masse que les composés d'intercalation des cathodes du Li-ion tels que LiCoO₂.

Type de technologie	Tension cellule (V)	Energie spécifique théorique (Wh/kg)	Capacité théorique (mAh/g)
Li-ion $\frac{1}{2} C_6Li + Li_{0,5}CoO_2 = 3C + LiCoO_2$	3,8	387	274
Li-S $2Li + S = Li_2S$	2,2	2567	1675

Tableau 1 : Comparaison de certaines caractéristiques électrochimiques des cellules Li-S et Li-ion^{37,38,4}

En pratique, l'énergie spécifique et la capacité réellement atteignables sont plus faibles que les valeurs théoriques du tableau 1, puisque des composés supplémentaires nécessaires à la cellule (emballage, connecteurs, séparateur, excès de matériaux actifs) doivent être pris en compte. Dans le cas des batteries Li-S, l'énergie spécifique atteignable est estimée à ~ 600 Wh/kg³⁹. Bien que cette valeur soit bien plus faible que la valeur théorique, elle reste 2 à 3 fois plus élevée qu'une batterie Li-ion de pointe qui, après 30 ans de développement, a atteint environ 280 Wh/kg⁴⁰. Cela permet d'augmenter l'énergie pour un pack batterie équivalent ou d'alléger le pack batterie pour une énergie équivalente délivrée.

La figure 12 représente l'énergie spécifique et volumétrique de batteries Li-S développées actuellement par OXIS Energy et visées dans le futur et celles des batteries Li-ion commercialisées à ce jour et l'objectif futur. Ce graphique montre clairement le bénéfice des batteries Li-S en termes d'énergie spécifique vis-à-vis de la technologie Li-ion qui a quasiment atteint sa valeur théorique. En revanche, la technologie Li-ion possède une énergie volumétrique plus élevée présentant l'avantage d'occuper un volume plus faible dans l'application visée.

Dans le domaine de l'énergie spécifique élevée, la technologie Li-S pourrait être concurrencée par la technologie Li-air (énergie spécifique en pratique estimée à 900 Wh/kg).

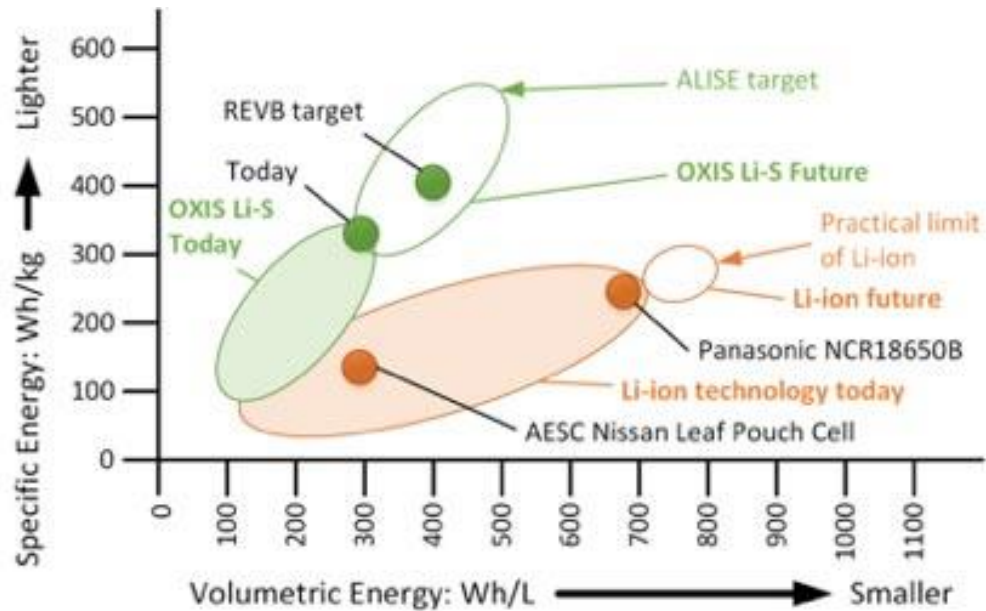


Figure 12 : Comparaison de l'énergie spécifique et volumétrique de batteries Li-S fabriquées par OXIS Energy et de batteries Li-ion commercialisés actuellement et dans le futur⁴¹

4.1.2 Coût et disponibilité des matières premières

Le soufre est un matériau bon marché, abondant, non toxique et représente une option plus respectueuse de l'environnement que les métaux utilisés dans les cathodes des batteries Li-ion tels que le cobalt⁴.

Il est difficile à ce stade de quantifier la réduction du coût par rapport à la technologie Li-ion. Lorsque les cellules Li-S seront produites à plus grande échelle, il est estimé que le coût d'une cellule serait plus faible, soit environ 100 \$/kWh⁴. En 2016, le coût moyen d'une cellule Li-ion de format 18650 était d'environ 180 \$/kWh et d'environ 230 \$/kWh pour une cellule Li-ion de format « pouch » de capacité 40 Ah, avec la prévision d'atteindre 150 \$/kWh en 2025 pour ce type de cellule¹⁶.

D'autres technologies de batteries en développement présentent l'avantage d'un coût faible et de l'abondance des matières premières, par exemple la technologie sodium-ion (Na-ion) mais l'énergie spécifique visée de 130-140 Wh/kg reste bien inférieure à celle du Li-S.

4.1.3 Décharge complète et stockage prolongée

Outre les avantages de la chimie des matériaux, au niveau de l'utilisateur, les cellules Li-S peuvent être déchargées jusqu'à 0 % (plage d'utilisation de 100 %) alors que pour les batteries Li-ion, 80% de leur plage de fonctionnement sont généralement utilisés.

De plus les cellules Li-S ne nécessitent pas de recharge lors du stockage. Elles peuvent être laissées « sur étagère » dans un état déchargé pour des périodes de non utilisation indéfinie sans dégradation importante de la capacité. Cela présente un avantage significatif par rapport aux cellules Li-ion qui nécessitent une recharge régulière et un stockage à un état de charge spécifique, généralement autour de 40 %, pour prévenir une perte de capacité irréversible⁴.

4.1.4 Flottabilité nulle

Les cellules Li-S possèdent une flottabilité nulle. En raison de leurs composants spécifiques, les cellules Li-S ont tendance à avoir une densité d'environ 1 g/cm³, bien inférieure à celle des cellules Li-ion (~ 2g/cm³). Cette caractéristique est utile pour les applications marines, sous-marines et aéronautiques, où le chargement/équilibre massique des batteries dans la plateforme nécessite souvent un positionnement spécifique ou même des aides à la flottabilité supplémentaires qui réduisent encore davantage l'énergie gravimétrique des packs Li-ion. L'utilisation de cellules Li-S empêche ces mesures techniques supplémentaires qui ajoutent de la complexité technique et des coûts pour la batterie, tout en augmentant sa masse⁴.

OXIS Energy, Steatite, MSubs et le Centre national d'océanographie (NOC) ont développé une batterie Li-S résistante à la pression capable d'alimenter des véhicules sous-marins autonomes. Dans le cadre du projet intitulé « Pressure Tolerant Lithium Sulfur Battery for Marine Autonomous Systems », des cellules Li-S ont été testées à des températures et pressions équivalentes à celles atteintes à des profondeurs de 6000 m, soient respectivement 4°C et 45 MPa/450 atm. Les performances atteintes dans ces conditions étaient comparables à celles obtenues à température ambiante et pression atmosphérique⁴².

4.2 PRINCIPALES LIMITES DES BATTERIES LI-S

Malgré les principaux avantages listés dans le chapitre 4.1, le déploiement des batteries Li-S est freiné par plusieurs difficultés scientifiques et techniques. Les principales limitations sont décrites dans ce chapitre.

4.2.1 Complexité des mécanismes réactionnels

Une difficulté majeure pour le développement des matériaux Li-S et des cellules est le mécanisme réactionnel très complexe, significativement différent des batteries Li-ion classiques (cf. chapitre 2). Ce mécanisme réactionnel implique la conversion de l'élément soufre (S_8) au produit de réduction final (Li_2S), en passant par des espèces intermédiaires appelées polysulfures de lithium solubles dans l'électrolyte. La longueur des chaînes des polysulfures solubles se réduit au cours du processus de décharge pour former des polysulfures Li_2S_x de faible ordre ($2 < x < 4$), ce qui affecte la viscosité de l'électrolyte. Le produit de décharge final, Li_2S_2/Li_2S , est solide et isolant, ce qui entraîne une passivation de la surface électriquement conductrice de la cathode provoquant une fin de décharge prématurée, une augmentation de la résistance interne et éventuellement une génération de chaleur dans les cellules de grand format⁴.

La difficulté à dissocier individuellement les polysulfures de manière expérimentale rend difficile la détermination des différentes étapes du mécanisme réactionnel qui dépendent probablement des propriétés des composants de la cellule, en particulier la combinaison électrolyte/cathode⁴³. La structure et la nature chimique de la cathode utilisée et les propriétés de l'électrolyte (viscosité, constante diélectrique, affinité vis-à-vis des polysulfures, réactivité face au lithium) peuvent largement influencer la vitesse de réaction de chaque mécanisme réactionnel⁴⁴. Il est donc difficile de combiner les propriétés des différents matériaux sur l'ensemble de la cellule. Les composants sont souvent développés et testés individuellement.

Ceci entraîne des incompatibilités pendant la phase d'intégration où les différents composants ne fonctionnent pas ensemble⁴.

La présence d'espèces actives (polysulfures de lithium) solubles dans l'électrolyte entraîne la détérioration des cellules Li-S, la réduction de l'efficacité coulombique (ratio capacité de décharge/capacité de charge), la perte irréversible de matière active, une courte durée de vie, et une chute rapide de capacité⁷. En effet, la mobilité des polysulfures perturbe fortement la recharge de la batterie : les polysulfures à chaîne courte peuvent s'oxyder à l'interface de l'électrode positive puis diffuser jusqu'à l'électrode négative, s'y réduire et ainsi de suite. Ce phénomène appelé navette redox occasionne de l'autodécharge et consomme une partie de l'énergie de la charge. L'efficacité du système s'en trouve grandement diminuée⁴⁵.

Les réactions mises en œuvre font subir des contraintes mécaniques très importantes à l'électrode positive qui compromettent ses propriétés et sa structuration. Cet effondrement mécanique est responsable de la perte de capacité importante lors des premiers cycles⁴⁶.

Enfin, en raison des mécanismes réactionnels complexes (électrochimique, chimique, précipitation/dissolution d'espèces solides), le régime de charge/décharge est limité. Les tests électrochimiques sont rarement réalisés au-delà de 1C en raison d'une diminution importante de la capacité à des courants plus élevés.

4.2.2 Utilisation d'une anode en lithium métal

Une autre principale limite dans la performance des batteries Li-S provient de l'utilisation d'une anode en lithium métal⁴. A l'anode, le lithium possède le potentiel le plus électronégatif de tous les matériaux d'électrode aujourd'hui connus, contribuant à la valeur de densité d'énergie théorique élevée. Cependant, le lithium métal est une cause significative de la durée de vie relativement courte des cellules Li-S (centaines de cycles lorsque testés dans des conditions réelles contre des milliers de cycles pour le Li-ion) puisque le potentiel très bas du lithium et sa réactivité élevée entraînent une réaction spontanée entre l'anode et la plupart des solvants organiques, provoquant une détérioration significative de l'électrolyte⁴. De plus, les polysulfures de lithium migrent à travers l'électrolyte jusqu'à la surface de l'anode et réagissent avec le lithium par une réaction parasite, provoquant une perte de matière active et une diminution de l'efficacité du système.

En principe, les métaux alcalins sont protégés par une couche passivante (SEI), conductrice ionique, qui joue un rôle primordial lors du fonctionnement de la cellule. Mais, dans le cas du lithium métallique, pour des raisons multiples, la SEI n'est pas stable. Ce phénomène conduit à la dégradation de l'état de surface de l'électrode, à des changements dans son volume et sa morphologie qui compromettent la SEI déjà présente et force la formation de nouvelles couches de passivation⁴⁵.

Les aspects sécurité liés à l'utilisation d'une anode en lithium métal sont traités dans le chapitre 5.

4.2.3 Propriétés isolantes du soufre

Le soufre utilisé comme matière active à la cathode est isolant électriquement. Ce caractère isolant impose l'utilisation d'une quantité importante d'un conducteur électrique. Ainsi, 20 à 30% en masse d'additif de carbone conducteur est nécessaire afin d'assurer des propriétés conductrices convenables, contre 2 à 4 % en masse sont utilisés dans les cathodes des batteries Li-ion. Cela peut impacter la densité d'énergie spécifique mais surtout crée une structure poreuse de la cathode, qui est susceptible de s'effondrer au cours de cycles répétés.

5. IDENTIFICATION DES PRINCIPAUX RISQUES

Le principal objectif de ce chapitre est d'identifier les principaux risques associés à la technologie Li-S sur la base des connaissances actuelles et de celles disponibles dans la littérature, et de les comparer à ceux des batteries Li-ion.

5.1 TYPOLOGIE DE RISQUES SIMILAIRES AUX BATTERIES LI-ION

5.1.1 Risques électriques

Toutes les technologies de batteries présentent des risques électriques. Les phénomènes dangereux liés à l'électricité à prendre en compte sont les suivants :

- production d'arc électrique, d'étincelles,
- feux électriques (ex. feux de faisceaux de câbles...),
- chocs électriques,
- production d'ondes électromagnétiques et perturbations associées (courants induits, dysfonctionnements d'équipements à courants faibles...).

Les principales causes de mauvaises connexions électriques avec les circuits alimentés à l'origine de ces phénomènes dangereux comprennent :

- la perte d'isolation électrique,
- des courts-circuits (internes, externes),
- un courant électrique excessif (surintensité),
- la défaillance des équipements (défaut d'isolement...).

Les conséquences de ces phénomènes dangereux dépendent des niveaux de tensions électriques et de capacités totales des systèmes batteries. Il s'agit notamment de brûlures, d'effets potentiellement létaux sur l'homme, de départs de feux, de perturbations et/ou de l'endommagement d'équipements électroniques en raison des ondes électromagnétiques...

Même à l'état déchargé, une batterie contient toujours de l'énergie et le risque électrique est toujours présent.

5.1.2 Risques thermiques

La composition des constituants internes des batteries Li-S peut varier. Si le mélange de solvants utilisés dans l'électrolyte des batteries Li-S est de type éther (dioxolane/diméthoxyéthane par exemple), il présente un caractère inflammable.

L'électrolyte des batteries Li-ion comportent un électrolyte composé d'un sel de lithium (LiPF_6) dissous dans un mélange de solvants organiques (carbonates) inflammables.

Similairement aux batteries Li-ion, des conditions inhabituelles et/ou abusives d'utilisation (surcharge, court-circuit, présence d'une source de chaleur extérieure ...) des batteries Li-S peuvent provoquer des augmentations brutales de température. Cette chaleur, si elle n'est pas suffisamment dissipée par la cellule, peut conduire à des réactions en chaîne, avec en parallèle une montée en pression à l'intérieur de la cellule par la vaporisation de l'électrolyte et une ouverture de la cellule, pouvant être accompagnée d'un dégagement de fumées susceptible de s'enflammer au contact d'une source d'inflammation du type étincelle ou surface chaude. Un feu peut alors se produire provoquant des effets thermiques. La présence du lithium métal dans le cas des batteries Li-S peut également contribuer aux effets thermiques : le lithium s'enflamme à l'air quand il est chauffé et que sa température s'approche de sa température de fusion (cf. § 5.2).

Il est toutefois important de noter que les mécanismes réactionnels en cas d'agressions abusives sur les batteries Li-S n'ont à ce stade pas été étudiés dans le détail et qu'ils diffèrent probablement de ceux des batteries Li-ion compte-tenu de la différence de leurs constituants internes et de leur principe de fonctionnement.

5.1.3 Risques chimiques

Similairement aux batteries Li-ion, des conditions inhabituelles et/ou abusives d'utilisation (surcharge, court-circuit, présence d'une source de chaleur extérieure ...) des batteries Li-S peuvent entraîner des fuites d'électrolytes liquides corrosives et toxiques, et/ou un dégagement de fumées avec ou sans inflammation comportant des gaz toxiques et corrosifs. La nature des gaz émis est fonction de nombreux paramètres et notamment des transformations thermo-chimiques résultant des dites conditions abusives d'utilisation. Les différences et similitudes concernant la nature des gaz susceptibles d'être émis par les deux technologies en cas de défaillance sont décrites dans le § 5.2.3.

5.2 RISQUES SPECIFIQUES AUX BATTERIES LI-S PAR COMPARAISON AUX BATTERIES LI-ION

5.2.1 Risque de formation de dendrites de lithium

L'utilisation d'une anode en lithium métal pose deux problématiques ; la première concerne le fait que l'anode en lithium réagit facilement avec l'électrolyte responsable de la corrosion du lithium métal par l'électrolyte et d'une faible efficacité en cyclage (cf. § 4.4.2.) et la seconde concerne la formation et la croissance de dendrites à la surface de l'anode compromettant la sécurité des batteries Li-S. Les dendrites de lithium peuvent entraîner trois principaux effets néfastes⁴⁷ (figures 13 et 14) :

- **Impact sur la sécurité** : les dendrites de lithium possèdent une certaine capacité à percer le séparateur polymère et atteindre la cathode, provoquant un contact électrique et un court-circuit interne de la cellule. Le court-circuit, lorsqu'il est massif, génère des échauffements et des réactions en chaîne particulièrement dangereuses, conduisant à un emballement thermique de la cellule⁴⁵, pouvant se traduire par un incendie et/ou une explosion⁴⁸. Il s'agit d'un obstacle majeur à l'utilisation d'une anode en lithium métal,

- **Impact sur les performances** : la dissolution irrégulière des dendrites de lithium peut générer du lithium non cyclable (« dead Li ») possédant une grande réactivité chimique et ainsi impacter la capacité de la cellule et augmenter sa résistance interne. La croissance des dendrites augmente la surface spécifique du lithium métal et la possibilité de réactions parasites entre le lithium métal et l'électrolyte provoquant une réduction de l'efficacité coulombique,
- **Impact sur la durée de vie** : l'électrolyte est consommé en raison de la forte réactivité du lithium « frais » entraînant une réduction de la durée de vie en cyclage d'une cellule Li-S.

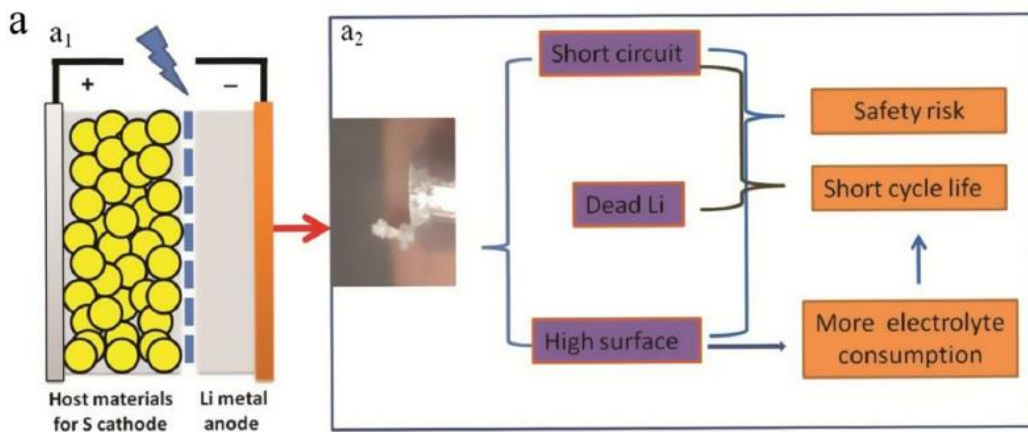


Figure 13 : schéma de a1) batteries Li-S avec l'anode en lithium métal a2) morphologies typiques de dendrites de lithium et les principaux effets néfastes associées à ces dendrites⁴⁷

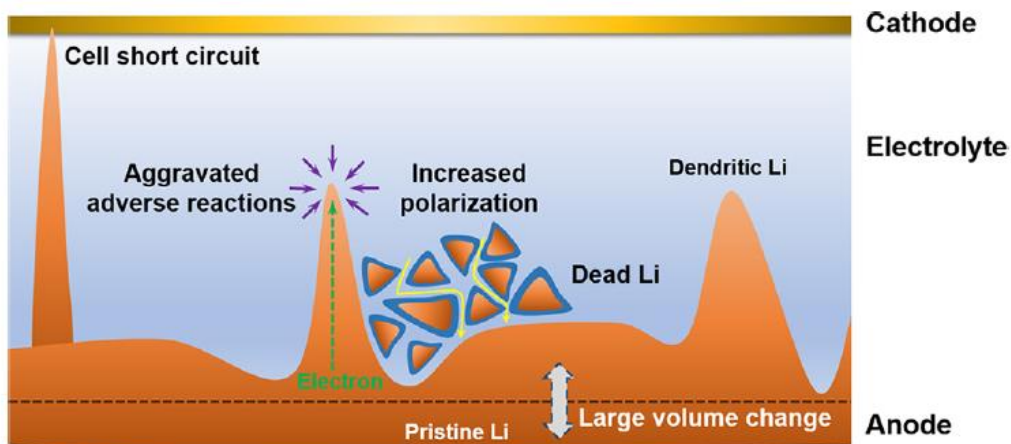


Figure 14 : Schéma des effets engendrés par les dendrites de lithium pour les batteries rechargeables avec une anode en lithium⁴⁸

Plusieurs études^{49,50,51} indiquent qu'une densité de courant élevée (régime de charge élevé) accélère la formation de dendrites. La figure 15 illustre deux approches du mécanisme de formation de dendrites et de lithium non cyclable d'une batterie comportant une anode en lithium métal⁴⁹.

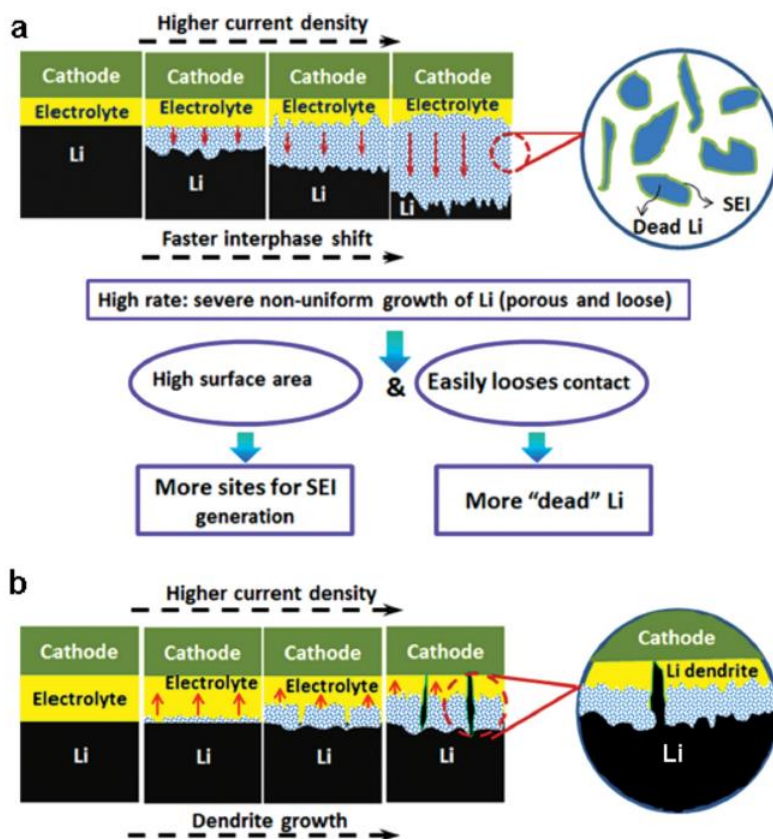


Figure 15 : Mécanisme de formation de dendrites à des densités de courant élevées :
a) Illustration schématique du mécanisme proposé dans l'étude référencée 49 ; b) Compréhension conventionnelle du mécanisme de formation de dendrites pour les batteries comportant du lithium métal

Les courts-circuits internes massifs provoqués par des dendrites peuvent générer des échauffement internes à la cellule susceptibles de dépasser le point de fusion du lithium métal qui est de 180,6°C⁵². Il est important de noter que le lithium s'enflamme à l'air quand il est chauffé et que sa température s'approche de sa température de fusion⁵³.

En raison des problématiques d'instabilité à l'interface lithium métal/électrolyte menant à la formation de dendrites et le risque de court-circuit menant à un emballement thermique pouvant se traduire par un incendie et/ou explosion, le lithium métal utilisé dans des batteries rechargeables il y a 40 ans a été ensuite remplacé par le carbone amorphe puis le graphite à l'anode⁴⁸. Le développement de matériaux de cathode d'intercalation tels que LiCoO₂ fut ensuite découvert et associé à l'anode en graphite donna naissance aux batteries Li-ion d'aujourd'hui⁴⁹. L'anode en carbone ou graphite réduit le risque de formation de dendrites par comparaison à l'anode en lithium métal au détriment de la capacité théorique qui est drastiquement sacrifiée⁴⁸. La formation de dendrites dans les batteries Li-ion n'est toutefois pas complètement inhibée.

Par exemple, dans les batteries Li-ion commerciales des dendrites peuvent se former préférentiellement aux bords de l'électrode en graphite si l'anode et la cathode ne sont pas bien appariés⁵⁴. Des conditions de fonctionnement inappropriées des batteries Li-ion peuvent également entraîner un dépôt de lithium métallique et la croissance de dendrites de lithium⁵⁴ :

- charge à des densités de courants élevées où le dépôt de lithium est plus rapide que la diffusion des ions lithium au sein du graphite,
- surcharge lorsque le graphite est sur-lithié⁵⁵,
- charge à basse température (par exemple à 0°C) en raison d'une augmentation de la viscosité de l'électrolyte liquide et de la résistance de diffusion des ions lithium⁵⁶.

Une vue d'ensemble des processus impliquant le dépôt de lithium impactant la sécurité des cellules Li-ion est présentée à la figure 16⁵⁷ :

- les dendrites de lithium peuvent croître et traverser le séparateur entraînant une génération de chaleur,
- des réactions exothermiques impliquant le dépôt de lithium ou lithium non cyclable (« dead lithium ») menant à une génération de chaleur,
- surcharge pouvant entraîner le dépôt de lithium et générer de la chaleur en raison du courant de charge.

Si la chaleur générée n'est pas suffisamment dissipée, ces processus peuvent mener à l'emballement thermique. Toutefois, la probabilité de défaillances dues aux dendrites de lithium dans les cellules Li-ion est considérée comme faible (échelle du ppm)⁵⁷.

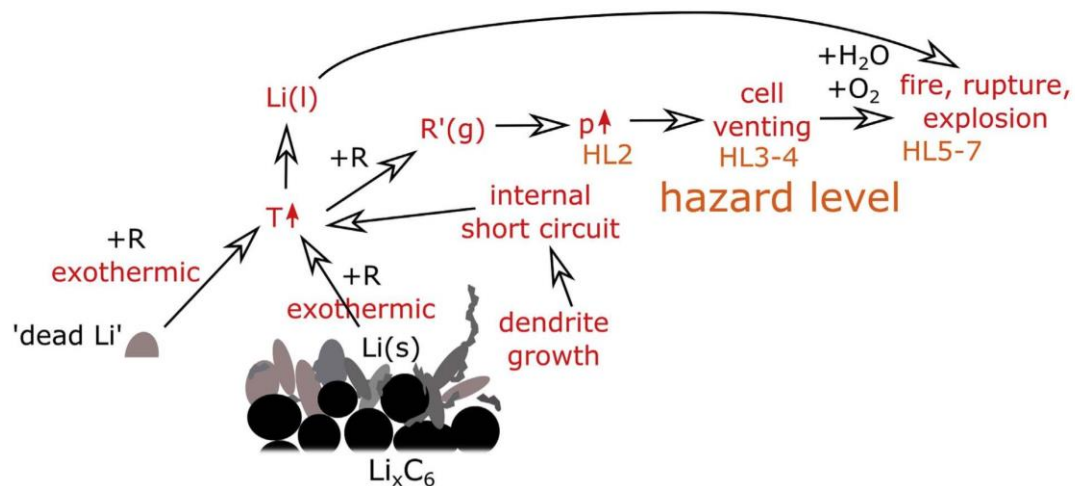
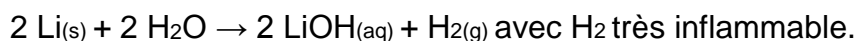


Figure 16 : Mécanismes liés au dépôt de lithium à l'anode pouvant mener à un emballement thermique de cellules Li-ion⁵⁷

5.2.2 Réactivité du lithium métal avec l'eau

Le lithium est peu soluble dans l'eau⁵³. Le lithium réagit à froid avec l'eau pour former l'hydroxyde de lithium (ou lithine) caustique et de l'hydrogène selon la réaction suivante :



La réaction du lithium avec l'eau est dangereuse et dégage des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer lorsque le métal se trouve à l'état divisé⁵⁸. La réaction du lithium fondu avec l'eau est très violente⁵⁴.

Cette réactivité avec l'eau peut poser des difficultés aux intervenants de secours en cas d'incendie sur une batterie comportant du lithium métal telle que les batteries Li-S. Les risques d'inflammation et les risques d'explosion sont à prendre en compte. De plus, lorsque du lithium fondu est au contact de l'eau (d'extinction par exemple), du lithium fondu peut être projeté à une distance importante⁵⁹.

Le risque toxique est également à prendre en compte car lorsqu'il est brûlé, le lithium émet des fumées toxiques de Li_2O ⁶⁰.

Enfin les produits formés par la réaction du lithium avec l'air et l'humidité peuvent provoquer des brûlures caustiques.

5.2.3 Nature des gaz émis

Compte-tenu de la commercialisation récente de cellules prototypes Li-S, peu de données sont disponibles à ce jour dans la littérature en ce qui concerne l'analyse des gaz émis par des batteries Li-S en cas de défaillance. L'utilisation d'une cathode à base de soufre peut entraîner la formation potentielle des gaz toxiques H_2S et SO_2 dans certaines conditions (emballage thermique par exemple)⁶¹. L'utilisation d'un électrolyte à base de solvants organiques peut entraîner la formation potentielle d'hydrocarbures, de vapeurs de solvants inflammables, et de gaz toxiques issus de la décomposition du sel d'électrolyte.

Ainsi, les fumées de combustion et/ou de décomposition provenant des batteries Li-S en cas de défaillance pourraient contenir des gaz de nature :

- inflammable : nous pouvons citer CO , CH_4 , C_2H_4 , solvants d'électrolytes, H_2S ,
- toxiques, c'est-à-dire des substances pour lesquelles des seuils de toxicité aiguë existent ; nous pouvons citer CO , NO , NO_2 , CH_2O , H_2S , SO_2 , CO_2 à forte dose.

Les gaz mentionnés ci-dessus ne constituent pas une liste exhaustive des substances pouvant être émises dans les fumées de combustion et/ou de décomposition provenant des batteries Li-S en cas de défaillance. Des essais avec analyse de gaz sur des batteries Li-S doivent être menés pour consolider ou infirmer ces données (émission éventuelle d'autres composés organo-soufrés tels que disulfure de carbone, de mercaptans...). De plus, la nature et la quantité des gaz émis dépendent de nombreux paramètres tels que la composition de la cellule (cathode, anode, solvants et sels d'électrolyte, additifs...), probablement de l'état de charge, du mode de défaillance, de l'inflammation ou non des gaz émis, etc.

En ce qui concerne les batteries Li-ion de composition classique, les principaux gaz détectés dans les fumées de décomposition ou de combustion lors d'un essai abusif (électrique type surcharge ou thermique type emballement thermique par exemple) sont le CO₂, le CO, des hydrocarbures comprenant CH₄, C₂H₄, C₂H₂, etc. et les carbonates organiques, de l'H₂, le HF et le POF₃⁶². Le formaldéhyde (CH₂O), l'HCl et le monoxyde d'azote (NO) peuvent également être détectés. Les fumées de décomposition et/ou de combustion provenant des batteries Li-ion en cas de défaillance contiennent ainsi des gaz de nature :

- Inflammable ; nous pouvons citer CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, H₂, carbonates organiques,
- toxiques, c'est-à-dire des substances pour lesquelles des seuils de toxicité aiguë existent ; nous pouvons citer CO, HF, HCl, CH₂O, NO, CO₂ à forte dose. Il n'existe pas de données consolidées sur la toxicité du POF₃ (fluorure de phosphoryle) à notre connaissance. Le POF₃ est un composé de décomposition du sel LiPF₆ qui intervient dans le processus de formation de HF par hydrolyse. Dans une approche conservatrice, il est possible de considérer le seuil de toxicité aiguë du fluorure d'hydrogène (POF₃ + H₂O → HF + HPO₂F₂).

La nature et la quantité des gaz inflammable et toxique émis dépendent de nombreux paramètres tels que la composition de la cellule (cathode⁶², solvants et sels d'électrolyte^{63,64}, additifs...), de l'état de charge⁶⁵, du mode de défaillance, de l'inflammation ou non des gaz émis, etc. Les gaz mentionnés dans le paragraphe ci-dessus ne constituent pas une liste exhaustive des substances pouvant être détectés dans les fumées de combustion et/ou de décomposition provenant des batteries Li-ion en cas de défaillance.

5.3 SYNTHÈSE DE LA TYPOLOGIE DES PRINCIPAUX RISQUES DES BATTERIES LI-S ET COMPARAISON AUX BATTERIES LI-ION

Il est important de noter que les risques identifiés à ce jour concernant les batteries Li-S ne constituent pas une liste exhaustive compte-tenu du peu d'informations disponibles dans la littérature sur l'évaluation de la sécurité de cette technologie, et de la nécessité de réaliser des essais de sécurité pour caractériser plus précisément les effets potentiels (thermiques, toxiques, ...).

Les principaux risques identifiés à ce jour pour la technologie Li-S sont répertoriés dans le tableau 2 et comparés à ceux des batteries Li-ion.

		Li-S	Li-ion	Commentaires
Typologie de risque	Electrique	Oui	Oui	Les conséquences dépendent des niveaux de tensions électriques et de capacités totales des systèmes batteries
	Incendie	Oui	Oui	La possibilité d'incendie avec combustion de lithium métal est à priori spécifique à la technologie Li-S (mais ce scénario n'a pas été étudié)
	Emission de gaz inflammables et toxiques	Oui	Oui	Nature et quantité des gaz émis dépend de nombreux paramètres (constituants cellule, état de charge, inflammation ou non des gaz, etc.)
	Fuite d'électrolyte liquide corrosive et toxique	Oui	Oui	Nature des substances dépend des constituants internes
	Formation de dendrites de lithium	Oui	Non, sauf dans des conditions d'utilisation inappropriées	La formation de dendrites de lithium est beaucoup plus probable dans le cas des batteries Li-S. Elle est possible pour les batteries Li-ion dans des conditions d'utilisation inappropriées : charge à des densités de courant élevées ou à basse température, surcharge
	Réactivité du lithium au contact de l'eau	Oui	Non	Li-S : la réaction du lithium fondu avec l'eau est très violente, la réaction du lithium avec l'eau est dangereuse et dégage des gaz inflammables

Tableau 2 : Synthèse des principaux risques identifiés à ce jour de la technologie Li-S et comparaison à ceux des batteries Li-ion

De nombreux travaux de recherche sont en cours pour faire face aux difficultés scientifiques et techniques de la technologie Li-S évoqués dans le § 4.4. Certaines pistes d'amélioration concernent également la sécurité de cette technologie ; elles sont abordées dans le chapitre 6.

6. MISE EN SECURITE DES BATTERIES LI-S

6.1 PREVENTION DE LA FORMATION DE DENDRITES DANS LES BATTERIES LI-S

Plusieurs approches à l'échelle des matériaux sont étudiées par les équipes de recherche ; certaines portent sur la formulation de l'électrolyte, d'autres sur la protection de la surface de l'anode. Une autre approche est le remplacement de l'anode en lithium métal par des matériaux composites C-Li, Si-Li, etc. ou par d'autres matériaux ne comportant plus de lithium métal (graphite, silicium (Si), étain (Sn)). Cette dernière approche entraînerait une baisse significative de la densité d'énergie des batteries Li-S qui constituent leur principal avantage. Cette approche n'est donc pas abordée dans ce rapport.

6.1.1 Formulation de l'électrolyte

Pour la technologie Li-S, les solvants d'électrolytes liquide sont généralement de type éther (dioxolane (DOL)/diméthoxyéthane (DME) par exemple) en raison de leur stabilité avec l'anode en Li métal et leur compatibilité avec la cathode à base de soufre. Le sel de lithium communément utilisé dans l'électrolyte est le LiTFSI. En ce qui concerne la formulation de l'électrolyte, plusieurs possibilités existent, certaines d'entre elles sont listées ci-après (liste non exhaustive)⁶⁶ :

- ajout d'additifs dans l'électrolyte pour former une couche de passivation (SEI) relativement stable à la surface de l'anode. A ce titre, l'additif LiNO_3 reste à ce jour l'un des plus efficace,
- utilisation de liquides ioniques en tant qu'additif ou co-solvant. L'utilisation du $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ en tant qu'additif dans un électrolyte classique LiTFSI/DOL-DME a montré une meilleure protection de la surface de l'anode et la suppression de la formation de dendrites,
- utilisation d'électrolyte tout solide, incluant des multi-couches composites céramique/polymère. Ce type d'électrolyte permet de protéger l'anode en Li métal et de remplacer les solvants organiques liquides inflammables, réduisant ainsi le risque de fuite d'électrolyte liquide et d'inflammabilité. Toutefois, le développement futur des électrolytes tout solides doit surmonter des difficultés tels que la faible conductivité des ions lithium, le manque de compréhension de la chimie d'oxydo-réduction du soufre dans les électrolytes solides, une grande résistance à l'interface électrolyte solide et électrodes⁶⁷.

Une brochure d'Oxis Energy⁶⁸ indique que leur cellule Li-S est composé d'un électrolyte fournissant un mécanisme efficace contre les dendrites, en créant une couche de passivation de Li_2S à la surface du lithium. Il est également indiqué que l'électrolyte utilisé est difficilement inflammable et possède un point d'éclair élevé.

6.1.2 Protection de l'anode en lithium

Cette approche consiste à préformer une fine barrière à la surface de l'anode en lithium. Différentes méthodes existent tels que le revêtement direct, la pulvérisation cathodique et diverses approches chimiques. L'application de cette couche protectrice supplémentaire, si elle est trop épaisse, peut mener à une augmentation de la résistance interne⁴⁷.

Une protection de type « sandwich » est également étudiée. Elle consiste à insérer un collecteur de courant entre l'anode en lithium et la cathode à base de soufre afin de disperser la densité de courant et d'homogénéiser le flux des ions lithium inhibant ainsi la croissance des dendrites⁴⁷. Ce collecteur de courant pourrait être en carbone, polymère, fibre inorganique ou en métal. Cette approche entraîne cependant une augmentation du volume et de la masse de la batterie, menant à une réduction de sa densité d'énergie.

6.1.3 Choix du séparateur

Le séparateur d'une batterie Li-S a deux rôles principaux :

- séparer efficacement l'anode et la cathode (isolation galvanique) en limitant les risques d'un court-circuit (en particulier par les dendrites qui peuvent percer le séparateur), grâce notamment à une résistance mécanique et thermique renforcée,
- inhiber la migration des polysulfures.

Les séparateurs classiques utilisés dans les batteries Li-ion de type polyéthylène/polypropylène ne sont pas les plus adaptés pour la technologie Li-S car ils ne permettent pas de restreindre la diffusion des polysulfures. De nombreuses recherches portent sur le développement de séparateurs pour les batteries Li-S. En ce qui concerne la limitation/suppression de la croissance des dendrites, différentes approches existent ; nous pouvons citer par exemple⁶⁹ :

- le revêtement d'un séparateur en polyéthylène par une couche de nano-feuillets de NSG (graphène dopé à l'azote et au soufre),
- le revêtement d'un séparateur en polypropylène par des nanotubes de carbones (ou de graphène) et des particules d' Al_2O_3 ,
- l'utilisation de polymère en fibre ou nanofibre céramique.

6.2 DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME BMS ROBUSTE

Le BMS est un système électronique indissociable du fonctionnement des batteries. On peut considérer que le BMS répond globalement à trois types d'objectifs, toutes applications confondues des batteries :

- empêcher l'endommagement des cellules et du pack batteries,
- prolonger la durée de vie de la batterie en optimisant son fonctionnement (charge, décharge, ...),
- maintenir l'état du pack batterie en condition opérationnelle pour l'application visée.

La sécurité est largement assurée (protection active) par le BMS qui permet le contrôle de nombreux paramètres (gestion de l'état de charge, répartition des charges entre les cellules, tension, température...) et le déclenchement d'actions de sécurité en cas de dérive, du type coupure de l'alimentation électrique par exemple. C'est un dispositif de sécurité indispensable à la prévention des risques d'emballement thermique. Il est donc particulièrement important que ce dispositif soit conçu pour assurer toutes les opérations utiles (surveillance des températures, des tensions, gestion du courant de charge en fonction de la température, ...) participant à la qualification de la sécurité de la batterie et soit doté d'un haut degré de fiabilité⁷⁰.

La première étape pour concevoir un BMS est une compréhension suffisante du comportement des cellules afin de développer des modèles prédictifs de fonctionnement de la cellule. Le développement d'un BMS comporte différentes parties telles que l'analyse thermique de la cellule avec le suivi et le contrôle de la température, le développement d'algorithmes d'estimation précise de l'état de la batterie tels que l'état de charge et l'état de santé qui représentent des informations essentielles pour assurer la sécurité de la charge/décharge et de l'utilisation optimale de la batterie⁴. Pour la technologie Li-S en particulier, un tel BMS n'est pas encore disponible sur le marché mais des algorithmes et des cartes électroniques ont été développés à un stade préliminaire. Le BMS doit également prendre en compte la grande sensibilité des cellules Li-S aux variations de températures, notamment l'augmentation de la résistance interne à basse température et la modification du profil électrochimique de charge/décharge avec la température. Les mécanismes réactionnels complexes des batteries Li-S rendent difficile le développement de modèles relatifs à ces mécanismes et à l'échelle du système. La recherche dans ce domaine est en cours.

6.3 STRATEGIE D'INTERVENTION EN CAS D'INCENDIE D'UNE BATTERIE AVEC LITHIUM METAL

Comme expliqué dans le § 5.2.2, la réaction du lithium avec l'eau est dangereuse et dégage des gaz inflammables et la réaction du lithium fondu avec l'eau est très violente avec un risque de projections à une distance importante. Dans le cas d'un incendie d'une batterie Li-S avec dégagement de lithium fondu, des précautions sont donc à prendre pour l'extinction de cet incendie.



Les agents d'extinction préconisés pour des feux de lithium sont les poudres pour feux de métaux (classe D) ou, à défaut, du sable sec. L'emploi d'agents à base d'eau (y compris l'eau additivée et la mousse), du dioxyde de carbone, des produits halogénés et des poudres ordinaires doit être interdit⁵⁸.

Des stratégies d'intervention sur des véhicules à énergie alternative ont été élaborées par les sapeurs-pompier. Le Service départemental et d'intervention de secours de la Vienne (SDIS86) a publié un guide⁷¹ répertoriant ces stratégies sur la base d'essais réels. La stratégie d'attaque pour l'extinction des véhicules électriques dépend du type de batterie embarquée.

La figure 17 illustre la stratégie d'attaque pour des véhicules équipés d'une batterie Li-ion avec ou sans trappe thermo-fusible (trappe dont le matériau fond avec la chaleur rendant le « cœur » de la batterie accessible pour y placer une lance incendie) et pour des véhicules équipés d'une batterie lithium métal polymère (LMP). Cette technologie de batterie LMP comporte une anode en lithium métal. Nous pouvons supposer que la stratégie d'attaque adoptée pour les batteries LMP pourrait l'être pour la technologie Li-S vis-à-vis du risque lié au lithium métal. Cette stratégie consiste à attaquer le véhicule à l'eau uniquement dans le cas où la batterie lithium métal ne s'est pas encore emballée (feu non propagé à la batterie au moment de l'intervention), l'objectif étant d'éteindre le véhicule et de refroidir la batterie pour éviter son emballement. Dans le cas où la batterie est en feu, la stratégie consiste à protéger l'environnement pour limiter la propagation (par exemple aux véhicules voisins, bâtiments, ...) et de ne pas attaquer la batterie à l'eau (la durée de l'incendie d'une seule batterie étant relativement courte).

Concernant le risque électrique présent pour tous types de batterie, le guide du SDIS86 précise que sur un feu de véhicule hybride / électrique, des crépitements provenant de micro arcs électriques générés en bout du jet de la lance incendie pourront être perçus. Ces actions ne généreront pas de risque électrique pour le porte lance. Même après extinction complète, l'interdiction sera faite de toucher les éléments « haute tension » (batteries, câbles).

En raison de la toxicité des fumées émises lors de la combustion du lithium et de la décomposition/combustion des autres constituants de la batterie Li-S, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie doivent être équipées d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants. Le port de gants et d'une tenue de feu complète résistante également aux composés chimiques corrosives et caustiques est requis pour se protéger des risques thermiques, toxiques, de projections et de contact avec des substances liquides. Ces recommandations sont également valables pour d'autres types de technologies de batteries.

Type de batterie		stratégie d'attaque
Batteries Li-ion (Lithium-ion) sans trappe thermo-fusible	➔	Refroidissement / noyage batterie (extinction difficile par interstices dus à la déformation de la batterie)
Batteries Li-ion (Lithium-ion) avec trappe thermo-fusible	➔	Noyage batterie (extinction facilitée)   https://youtu.be/Hwz9_TMdO4s
Batteries LMP (Lithium Métal Polymère)	➔	La combustion, en l'absence de toute action extérieure, dure une quinzaine de minutes. Il convient de s'abstenir de toute tentative d'extinction qui ne peut avoir que des effets indésirables : augmentation du temps de combustion, production accrue de fumées et de vapeurs et projection importante de particules de métal en fusion. Seule la protection de l'environnement est recommandée (extinction impossible)

i Dans le cas de batteries Li-ion sans trappe thermo-fusible, une grande quantité d'eau sera prévisible.

Figure 17 : stratégie d'attaque en fonction du type de batterie impliquée⁷¹

6.4 SYNTHÈSE DES RÉFLEXIONS DE MISE EN SÉCURITÉ DES BATTERIES LI-S

Les pistes de réflexion décrites dans les paragraphes ci-avant pour la mise en sécurité des batteries Li-S vis-à-vis des risques identifiés dans la présente étude sont résumés dans le tableau 3. Il ne s'agit pas ici d'une liste exhaustive mais de quelques exemples sur la base des informations portées à notre connaissance.

Typologie de risque pour une batterie Li-S	Mise en sécurité des batteries Li-S (exemples pistes de réflexion et/ou de recommandations)
Electrique (non spécifique au Li-S)	<p>Design de la batterie (bornes difficilement accessibles ou protégées), respect des normes adaptées à l'application visée, ...</p> <p>Port d'équipement de protection individuelle (gants isolants adaptés, visière, ...) en cas de manipulation/intervention sur la batterie ou vecteur d'énergie associée</p> <p>Utilisation d'outils isolés</p> <p>Habilitation électrique adaptée</p>
<p>Incendie</p> <p>Emission de gaz inflammables et toxiques</p> <p>Fuite d'électrolyte liquide corrosive et toxique</p>	<p>Recherche à l'échelle des matériaux, par exemple, l'utilisation d'électrolytes moins inflammables ou tout solide</p> <p>Développement d'un Battery Management System fiable et robuste permettant de conserver la batterie Li-S dans sa plage de fonctionnement sûr</p> <p>Design des cellules et des batteries</p> <p>Nécessité d'une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels, en particulier en cas de défaillance / sollicitation abusive</p> <p>L'évaluation des effets toxiques et thermiques nécessitent des études plus poussées (par exemple, la réalisation d'essais de sécurité avec l'analyse des composés émis dans les fumées)</p>
Formation de dendrites de lithium	<p>Recherche à l'échelle des matériaux, notamment :</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ électrolyte : ajout d'additifs, utilisation d'électrolytes moins inflammables (liquides ioniques) ou tout solide ○ protection de l'anode en lithium, ○ choix du séparateur
Réactivité du lithium au contact de l'eau	<p>Choix d'une stratégie d'intervention adaptée en cas d'incendie d'une batterie</p>

Tableau 3 : Exemples de pistes de réflexion pour la mise en sécurité des batteries Li-S vis-à-vis des risques identifiés à ce stade

7. CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

La technologie lithium-soufre (Li-S) est généralement considérée comme la solution « post-Li-ion » privilégiée pour les applications nécessitant une haute densité d'énergie. La technologie Li-ion devrait rester la technologie de choix pour la prochaine décennie ; bénéficiant d'un certain nombre de développements visant l'amélioration des performances et/ou de la sécurité ainsi que la réduction du coût. La commercialisation de masse des batteries « post Li-ion », incluant la technologie Li-S est attendue à horizon 2030. Toutefois, à ce jour, des cellules Li-S prototypes sont déjà commercialisées par une entreprise britannique, acteur industriel majeur du marché pour la technologie Li-S.

La technologie Li-S entrera probablement sur les marchés où la masse est le facteur le plus important. Les batteries Li-S deviendront dans un premier temps la technologie de choix pour les applications aéronautiques et spatiales. A plus long terme, des marchés supplémentaires, tels que celui des véhicules électriques lourds, devraient également être visés. Il est estimé que d'autres technologies que le Li-S domineront le marché des biens de consommations incluant les voitures électriques, à moins que des avancées permettant un gain majeur en densité volumique ne soient réalisées sur la technologie Li-S.

La technologie Li-S possède un certain nombre d'avantages mais la commercialisation de masse des batteries Li-S est freinée par plusieurs difficultés scientifiques et techniques (tableau 4). Par ailleurs, elle pourrait être concurrencée par d'autres technologies en développement, par exemple le Li-air qui possède également une densité d'énergie élevée estimée à ~900 Wh/kg.

Principaux avantages	Principales limites
<ul style="list-style-type: none">○ énergie spécifique atteignable en pratique de ~ 600 Wh/kg, soit 2 à 3 fois plus élevé que celle du Li-ion (~ 280 Wh/kg)○ faible coût et abondance du soufre○ plage d'utilisation de 100% de la batterie Li-S contre 80% pour le Li-ion○ flottabilité nulle	<ul style="list-style-type: none">○ complexité des mécanismes réactionnels impliquant la conversion du soufre S₈ au produit final Li₂S en passant par des espèces intermédiaires actives (polysulfures de lithium) solubles dans l'électrolyte ; mécanisme très différent de celui des batteries Li-ion (intercalation),○ les réactions parasites des polysulfures de lithium occasionnant de l'autodécharge et une perte d'efficacité○ les contraintes mécaniques importantes que subissent les électrode responsables de la perte de capacité importante lors des premiers cycles○ le régime de charge/décharge limité○ la réactivité de l'anode en lithium métal avec les solvants d'électrolyte et les polysulfures provoquant une perte de matière active et une diminution de l'efficacité du système○ la nature isolante électrique du soufre nécessitant l'ajout d'une quantité importante de conducteur électrique

Tableau 4 : principaux avantages et limites de la technologie Li-S

De nombreux travaux de recherche portent sur la technologie Li-S. La Commission européenne soutient la recherche pour le développement des batteries Li-S et juge que des investissements significatifs dans ce domaine sont nécessaires.

Les principaux risques associés à la technologie Li-S sur la base de nos connaissances actuelles et celles disponibles dans la littérature ont été identifiés et comparés à ceux des batteries Li-ion. Outre les risques électriques inhérents à toutes les technologies de batteries, nous pouvons supposer que similairement aux batteries Li-ion, des conditions inhabituelles et/ou abusives d'utilisation (surcharge, court-circuit, présence d'une source de chaleur extérieure ...) des batteries Li-S peuvent entraîner des fuites d'électrolytes liquides corrosives et toxiques, et/ou un dégagement de fumées avec ou sans inflammation comportant des gaz toxiques et corrosifs. Il est toutefois important de noter que les mécanismes réactionnels en cas d'agressions abusives sur les batteries Li-S n'ont à ce stade pas été étudiés dans le détail et qu'ils diffèrent probablement de ceux des batteries Li-ion compte-tenu de la différence de leurs constituants internes et de leur principe de fonctionnement. Les différences identifiées en termes de risques portent essentiellement pour les batteries Li-S sur :

- la présence du lithium métal, favorisant la formation et la croissance de dendrites avec un risque de court-circuit interne qui s'il est massif, peut générer des échauffements internes susceptibles de dépasser le point de fusion du lithium métal (180,6°C), pouvant entraîner son inflammation au contact de l'air, avec la génération d'effets thermiques. De plus, la réaction du lithium avec l'eau est dangereuse et dégage des gaz inflammables et la réaction du lithium fondu avec l'eau est très violente avec un risque de projections à une distance importante,
- l'utilisation d'une cathode à base de soufre qui peut entraîner la formation potentielle des gaz toxiques spécifiques H₂S (également inflammable) et SO₂ dans certaines conditions (emballement thermique par exemple). La qualification et la quantification des différents gaz émis sur des batteries Li-S doivent être menées pour évaluer les effets toxiques. De plus, la nature et la quantité des gaz émis dépendent de nombreux paramètres tels que la composition de la cellule (cathode, anode, solvants et sels d'électrolyte, additifs...), probablement de l'état de charge, du mode de défaillance, de l'inflammation ou non des gaz émis, etc.

Des exemples de pistes de réflexion pour la mise en sécurité des batteries Li-S vis-à-vis des risques identifiés à ce stade ont été indiqués dans le présent rapport, ils portent notamment sur le choix des matériaux pour la prévention de la formation et croissance de dendrites et/ou la réduction de l'inflammabilité de certains composants, sur le développement d'un Battery Management System fiable et robuste permettant de conserver la batterie Li-S dans sa plage de fonctionnement sûr, sur le choix d'une stratégie d'intervention adaptée en cas d'incendie d'une batterie Li-S.

Une évaluation des risques plus détaillée des batteries Li-S nécessite la réalisation d'essais abusifs afin de déterminer les effets toxiques et thermiques et de les comparer à la technologie Li-ion. Des essais de ce type sont en cours de réalisation à l'INERIS dans le cadre du projet européen HELIS. En effet, l'INERIS accompagne l'innovation en participant à des projets de recherche et en réalisant des prestations pour des industriels afin d'évaluer la sécurité des systèmes électrochimiques d'aujourd'hui et de demain.

Certains aspects n'ont pas été évoqués dans le présent rapport, en particulier la possibilité de recyclage des batteries Li-S actuellement étudiée dans le cadre du projet HELIS.

Ce rapport s'appuie essentiellement sur les connaissances disponibles dans la littérature à ce jour, étant donné le déploiement commercial encore limité de la technologie Li-S et le faible retour d'expérience à ce stade en termes de résultats d'essais de sécurité sur cette technologie.

8. REFERENCES CITEES

- ¹ Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review
- ² Yamin, H.; Peled, E. *J. Power Sources*, 1983, 9, 281
- ³ Rauh, R.D.; Abraham, K.M.; Pearson, G.F.; Surprenant, J.K.; Brummer, S.B. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 523
- ⁴ Fotouhi, A.; Auger, D. J.; O'Neill, L.; Cleaver, T.; Walus, S. Lithium-sulfur battery technology readiness and applications – a review. *Energies*. 2017, 10, 1937; doi:10.3390/en10121937
- ⁵ Zhang, X.; Xie, H.; Kim, C.-S.; Zaghbi, K.; Mauger, A.; Juliend, C.M. *Advances in Lithium-Sulfur Batteries. Mater. Sci. Eng. R Rep.* 2017, 121, 1–29.
- ⁶ Chen, L.; Shaw, L.L. Recent advances in lithium–sulfur batteries. *J. Power Sources* 2014, 267, 770–783.
- ⁷ Fan, X.; Sun, W.; Meng, F.; Xing, A.; Liu, J.. Advanced chemical strategies for lithium-sulfur batteries: A review. *Green Energy & Environment* 3 (2018) 2 -19.
- ⁸ Fotouhi, A.; Auger, D.J.; O'Neill, L.; Cleaver, T.; Walus, Sylwia. Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and applications – A review. *Energies* 2017, 10, 1937; doi:10.3390/en10121937
- ⁹ Xu, R.; Lu, J.; Amine, K.; *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500408
- ¹⁰ Akridge, J.R.; Mikhaylik, Y.V.; White, N. *Solid State Ionics* 175 (2004) 243-245.
- ¹¹ Barchasz, C.; Molton, F.; Duboc, C.; Leprêtre, J.C.; Patoux, S.; Alloin, F.; *Anal. Chem.* 84 (2012) 3973-3980.
- ¹² Ehrlich, G.M. Chapter 35. Lithium-ion batteries. *Handbook of batteries*. 2004
- ¹³ Anne de Guibert. SAFT. Présentation Panorama 2010. Paris
- ¹⁴ Vetter, J. et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 147, 269-281 (2005)
- ¹⁵ Kim, H. et al. Ethylene bis-carbonates as tell-tales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives. *Electrochemical Acta* 136, 157-165 (2014).
- ¹⁶ Pillot, C., Avicenne Energy. Lithium ion battery raw material supply & demand 2016-2025. AABC Europe Conference. January 30th, 2017.
- ¹⁷ Global EV Outlook 2018, Towards cross-modal electrification. International Energy Agency. 2018
- ¹⁸ Global EV Outlook 2018, Towards cross-modal electrification. International Energy Agency. 2018
- ¹⁹ Eshetu, G.G.; Jeong, S.; Pandar, P.; Lecocq, A.; Marlair, G.; Passerini, S. Comprehensive Insights into the Thermal Stability, Biodegradability, and Combustion Chemistry of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids. *ChemSusChem* 2017, 10, 1 – 15, 3146-3159.
- ²⁰ Batteries International. Lithium Sulfur-the one to Watch. Edition Spring 2018.
- ²¹ <https://oxisenergy.com/products/>
- ²² <https://asia.nikkei.com/Tech-Science/Tech/Sony-battery-to-offer-40-longer-phone-life>
- ²³ Cleaver, T.; Kovacic, P.; Marinescu, M.; Zhang, T.; Offer, G. Commercializing Lithium Sulfur Batteries: Are we doing the right research? *Journal of Electrochemical Society*, 165 (1) A6029-A6033 (2018)
- ²⁴ <https://cordis.europa.eu/project/rcn/104446/reporting/en>
- ²⁵ <http://www.euolis.eu/home/>

-
- ²⁶ <https://cordis.europa.eu/project/rcn/104512/reporting/en>
- ²⁷ <https://cordis.europa.eu/project/rcn/199169/reporting/fr>
- ²⁸ <https://www.helis-project.eu/about-project>
- ²⁹ <https://cordis.europa.eu/project/rcn/196988/factsheet/en>
- ³⁰ <http://www.aliseproject.com/>
- ³¹ <https://cordis.europa.eu/project/rcn/197134/factsheet/en>
- ³² <https://www.greencarcongress.com/2018/12/20181217-lisa.html>
- ³³ <https://cordis.europa.eu/programme/rcn/702313/en>
- ³⁴ <https://x.company/projects/loon/>
- ³⁵ <https://www.airbus.com/defence/uav/zephyr.html>
- ³⁶ OXIS Energy brochure 2018. Disponible sur <https://oxisenergy.com/resources/oxis-brochure-2018.pdf>
- ³⁷ Choi, N-S. ; Chen, Z. ; Freunberger, S.A.; Ji, X. Sun, Y-K. ; Amine K., Yushin, G. ; Nazar, L.F. ; Cho, J. ; Bruce P.G. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 9994-10024.
- ³⁸ Nitta, N. ; Wu, F. ; Lee, J.T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*. Volume 18, Issue 5, June 2015, 252-264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- ³⁹ Li, C. ; Zhang, H. ; Otaegui, L. Estimation of energy density of Li-S batteries with liquid and solid electrolytes. *J. Power Sources*. 2016, 326, 1-5.
- ⁴⁰ Scrosati, B.; Abraham, K.M.; van Schalkwijk, W.A.; Hassoun, J. *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications*; Wiley: New York, NY, USA, 2013; Chapter 8
- ⁴¹ <https://oxisenergy.com/technology/>
- ⁴² <https://noc.ac.uk/projects/pressure-tolerant-lithium-sulfur-battery>
- ⁴³ Barghamadi, M.; Best, A.S.; Bhatt, A.I.; Hollenkamp, A.F.; Musameh, M.; Rens, R.J. Lithium-sulfur batteries—The solution is in the electrolyte, but is the electrolyte a solution? *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 3902–3920.
- ⁴⁴ Wild, M.; O'Neill, L.; Zhang, T.; Purkayastha, R.; Minton, G.; Marinescu, M.; Offer, G. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review. *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 3477–3494.
- ⁴⁵ Valentin Vinci. Accumulateurs Li/S : barrières organiques à la réactivité des polysulfures. *Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]*. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. <NNT : 2018GREAI043>. <tel-1868315>
- ⁴⁶ R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, and D. Aurbach, Dec. 2011, *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 47, pp. 5641–4.
- ⁴⁷ Zhao, H. ; Deng, N. ; Yan, J.; Kang, W.; Ju, J.; Ruan, Y.; Wang, X.; Zhuang, X.; Li, Q.; Cheng, B. A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Chemical Engineering Journal* 347 (2018) 343–365
- ⁴⁸ Cheng, X-B. ; Zhang, R. ; Zhao, C-Z. ; Zhang, Q. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chem. Rev.* 2017, 117, 10403–10473
- ⁴⁹ Lu, D. ; Shao, Y. ; Lozano, T. ; Bennett, W.D.; Graff, G.L.; Polzin, B.; Zhang, J.; Engelhard, M.H.; Saenz, N.T.; Henderson, W. A.; Bhattacharya, P.; Liu, J.; Xiao, J. Failure mechanism for fast-charged lithium metal batteries with liquid electrolytes. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1400993
- ⁵⁰ Yang, Y. ; Zheng, G. ; Cui, Y. ; *Energy Environ. Sci.* 2013 , 6 , 1552 .

-
- ⁵¹ Xu,W.; Wang, J.; Ding.F; Chen, X.; Nasybulin, E.; Zhang, Y; Zhang, J-G. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 513
- ⁵² Wachtler M. ; Li-ion batteries lecture. Anode materials. 7 & 21 Novembre 2016. ZSW
- ⁵³ Pascal P., « Nouveau Traité de Chimie Minérale », Tome II – Lithium, Sodium, Premier fascicule, Masson et Cie éditeurs, Paris, 1966.
- ⁵⁴ Liu, K. ; Liu, Y. ;, Lin, D. ; Pei, A. ;, Cui, Y. *Materials for lithium-ion battery safety. Science advances*, 2018;4: eaas9820
- ⁵⁵ Belov D. G., Yang M.-H., Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions. *J. Solid State Electrochem.* 12, 885–894 (2008).
- ⁵⁶ R. Akolkar, Modeling dendrite growth during lithium electrodeposition at sub-ambient temperature. *J. Power Sources* 246, 84–89 (2014).
- ⁵⁷ Waldmann, T., Hogg B-I, Wohlfahrt-Mehrens M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. *Journal of Power Sources* 384 (2018) 107–124
- ⁵⁸ INRS, Fiche Toxicologique 183, « Lithium et composés », Mars 2017.
- ⁵⁹ NFPA 485 Standard for the Storage, Handling, Processing, and Use of Lithium Metal 1999 Edition
- ⁶⁰ Mellottée, H., “Combustion des métaux, prévention et lutte”, *Technique de l'Ingénieur*, M580
- ⁶¹ Benveniste, G. ; Rallo, H. ; Canals Casals, L.; Merino, A.; Amante, B. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility. *Journal of Environmental Management.* 2018, 226, 1-12
- ⁶² Fernandes, Y. ; Bry, A. ; S. de Persis. Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery. *Journal of Power Sources* 389, 106-119 (2018)
- ⁶³ Ribièrè, P.; Grugeon, S.; Morcrette, M.; Boyanov, S.; Laruelle, S. ; Marlair, G. Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5271
- ⁶⁴ Eshetu G.G., Bertrand, J-P. ; Lecocq. A. ; Grugeon, S.; Laruelle, S. ; Armand, M. ; Marlair, G. Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the LiPF₆ and LiFSI salts. *Journal of Power Sources* 269 (2014) 804-811
- ⁶⁵ Lecocq. A. ; Eshetu G.G., Grugeon, S.; Martin, N. ; Laruelle, S. ; Marlair, G. Scenario-based prediction of Li-ion batteries fire-induced toxicity. *Journal of Power Sources* 316 (2016) 197e206
- ⁶⁶ Cao, R. ; Xu, W. ; Lu,D. ; Xiao J. ; Zhnag, J-G. Anodes for rechargeable Lithium-sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1402273
- ⁶⁷ Judez,X. ; Zhang, H. ; Li, C. ; Eshetu, G.G. ; Gonzales-Marcos, J.A. ; Armand, M.; Rodriguez-Martinez, L.M. Review-Solid electrolytes for safe and high energy density lithium-sulfur batteries: promises and challenges. *Journal of Electrochemical Society.* 165 (1) A6008-A6016 (2018)
- ⁶⁸ <http://oxisenergy.com/wp-content/uploads/2016/05/oxis-brochure.pdf>
- ⁶⁹ Deng, N. ; Kang, W. ; Liu, Y. ; Ju, J.; Wu, D.; Li, L.; Samman Hassan, B.; Cheng, B. A review on separators for lithium-sulfur battery: progress and prospects. *Journal of power sources* 331 (2016) 132-155
- ⁷⁰ Rapport d'étude INERIS DRA-10-111085-11390A. Approche de la maîtrise des risques spécifiques de la filière véhicules électriques: Analyse préliminaire des risques. 2010
- ⁷¹ Guide opérationnel départemental de référence – interventions d'urgence sur les véhicules du SDIS 86 – édition 2018



INERIS

*maîtriser le risque
pour un développement durable*

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Aïata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - Internet : <http://www.ineris.fr>