

JOURNÉE
TECHNIQUE

**BATTERIES
LITHIUM**

TOUS UTILISATEURS
TOUS ACTEURS DE LA PRÉVENTION

Batteries Li-ion : risques chimique et toxicologique

Laureline Coates, INRS

Arnaud Bordes, Ineris

22 NOVEMBRE 2022
Maison de la RATP – Paris

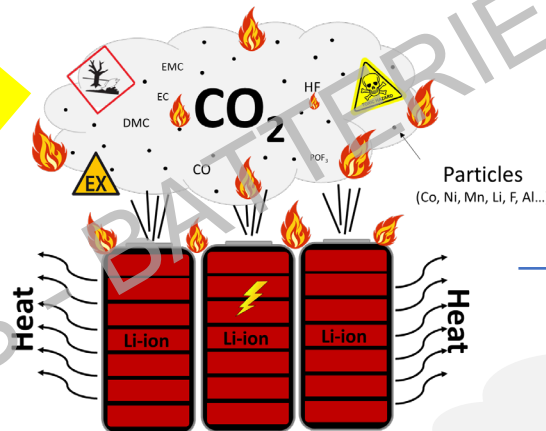
Risques liés à l'utilisation de batterie Li

Fonctionnement normal



Risques chimiques et toxicologiques a priori limités
Risque électrique, physique (manutention), ...

Dysfonctionnement



HF, carbonates,
sels de lithium,...

Risques chimiques et toxicologiques
(inhalation de gaz et particules,
contact cutané avec fuite liquide)
Risque explosion, incendie, ...

Risques chimique et toxicologique en fonctionnement normal



Particulier

- Risque très limité
 - Dégagement gazeux en fonctionnement normal quasi inexistant
 - Risque de fuite liquide quasi inexistant



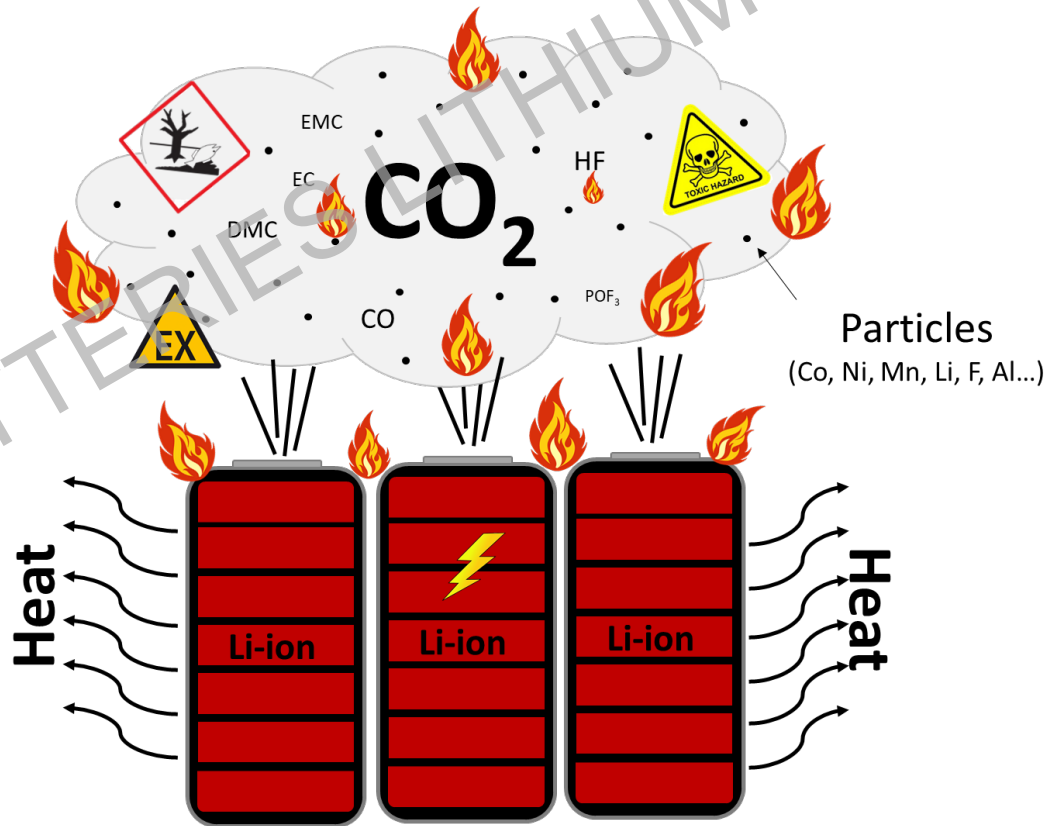
Travailleur

- Risque présent et géré par l'entreprise (Mesures de prévention organisationnelle /Collective/Individuelle)
 - Manipulation de substances toxiques lors de la fabrication
 - Possibilité de vapeur d'électrolyte dans les gisement de piles usagés

Nb : risque électrique non évoqué car pas chimique ou toxicologique

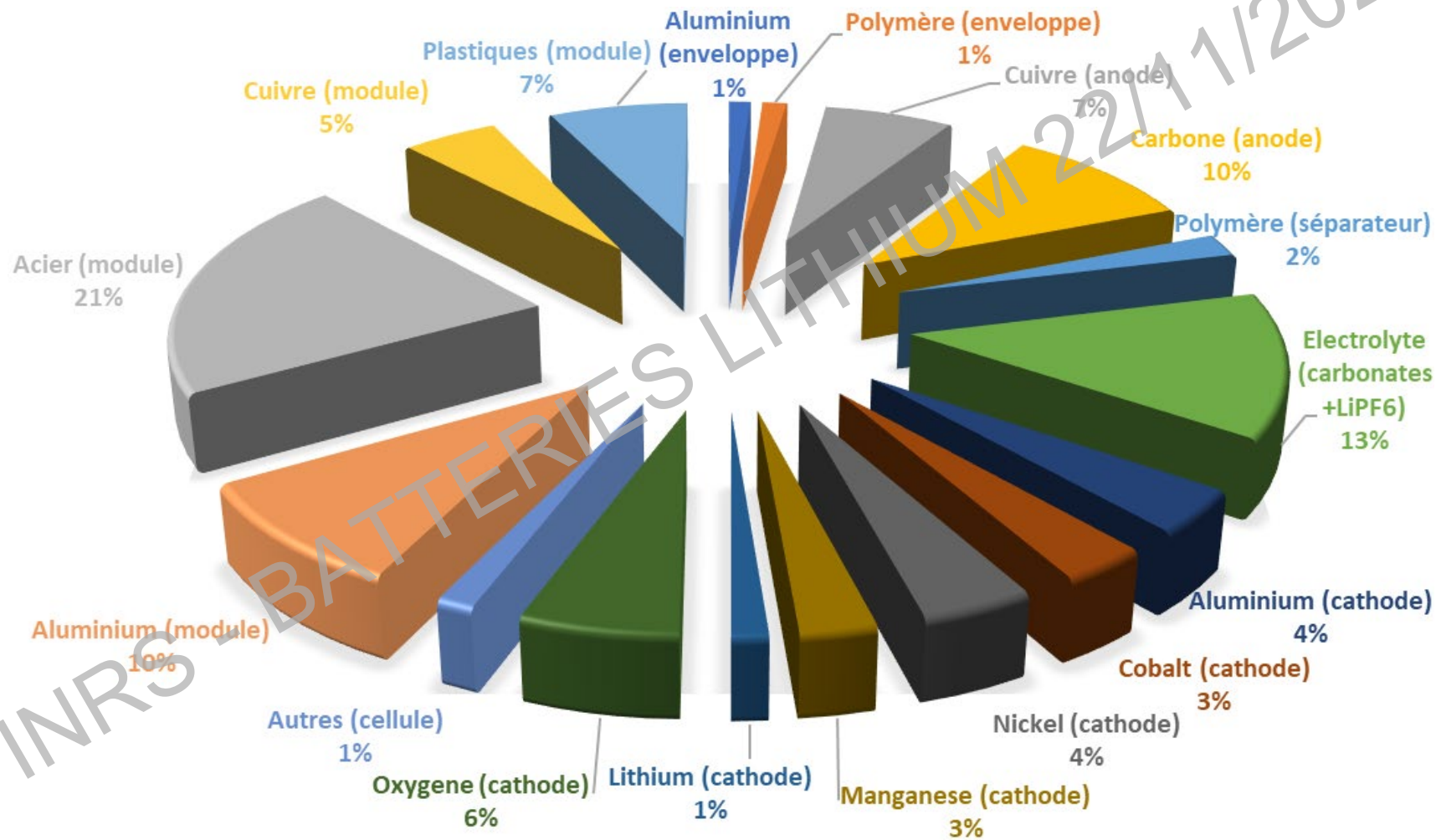
Cas accidentel

- Plusieurs sources de risques chimiques et toxicologique pour l'homme et l'environnement
 - Emissions de gaz
 - Emissions de particules
 - Drainage des contaminants par les eaux d'extinctions ou eaux de pluie



Cas accidentel : terme source

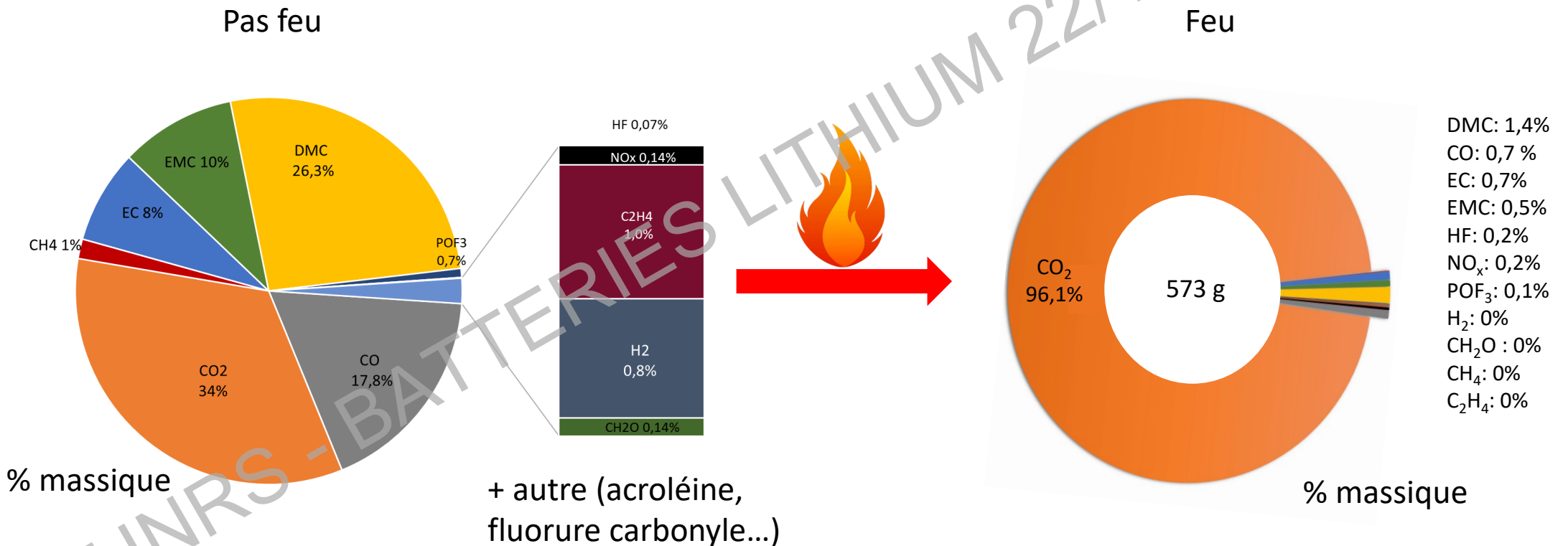
Bilan des matières utilisées dans un module automobile



Adapted from Bordes, A., et al., eTransportation, 2021

Cas accidentel : émissions gazeuses

- Mélange gazeux variable selon beaucoup de paramètres et difficilement généralisable
 - Variable selon le scénario de l'incident (milieu fermé/ouvert; feu/pas feu ...)



Adapted from Bordes, A. *et al.*, Journal of Energy Storage, 2022

Cas accidentel : émissions gazeuses

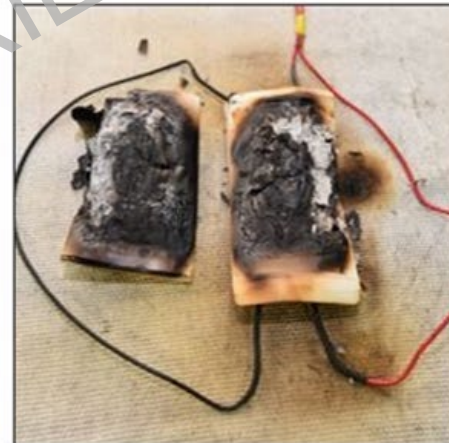
- Variable selon l'état de charge de la batterie



30% SOC

70% SOC

100% SOC



Cas accidentel : émissions gazeuses

- Variable selon l'échelle de l'incident (batterie seule ou batterie + système)



+ plastiques, composants électroniques ...

Cas accidentel : émissions gazeuses

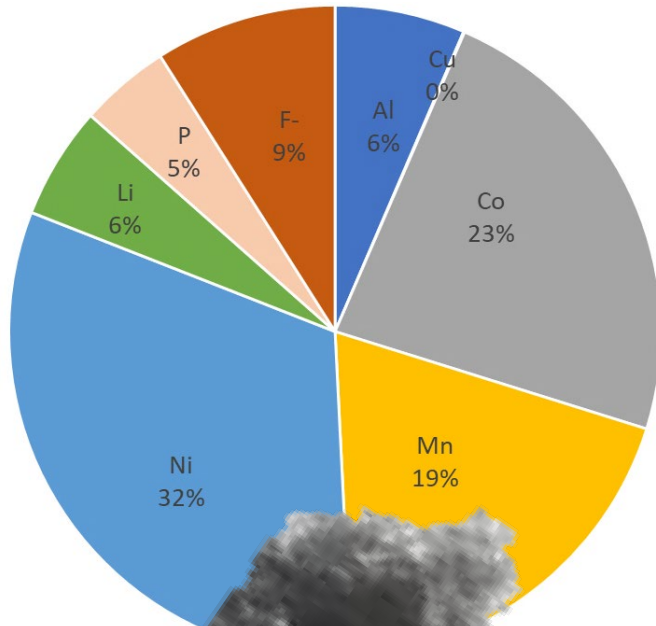
- Variable selon la batterie en question (chimie de la batterie (NMC, LFP, NCA...) et type (Li-ion, Li-métal, Na-ion...))

species	molar %		
	Na-ion (NVPF)	Li-ion (LFP)	Li-ion (NMC)
organic carbonates	70	59	20
H ₂	10	9	17
CO ₂	8	18	30
CO	1	2	25
CH ₂	1	1	4
C ₂ H ₄	6	4	1
fluorinated species	4	4	0.4
miscellaneous	0	3	3

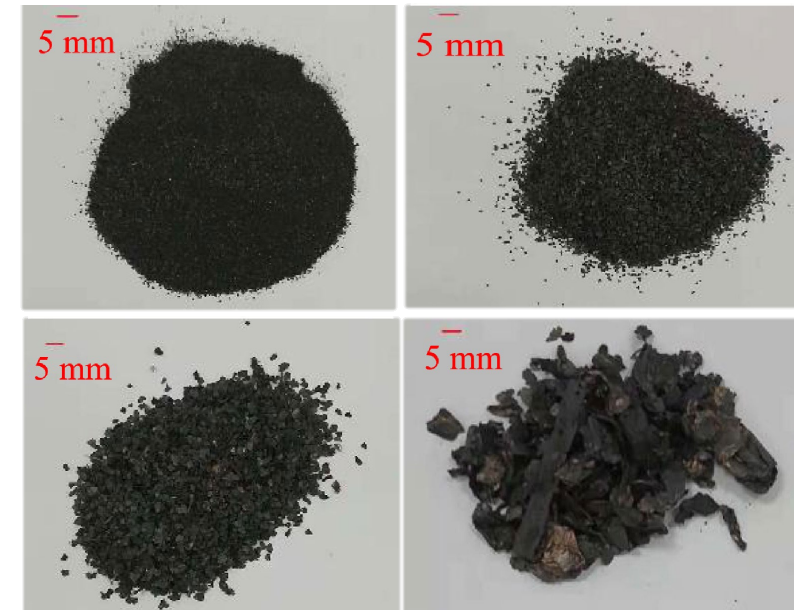
Bordes, A., et al., ACS Energy Letters, 2022

Nb : Risque Atex en plus même si hors scope de l'intervention

Cas accidentel : émissions particulaires

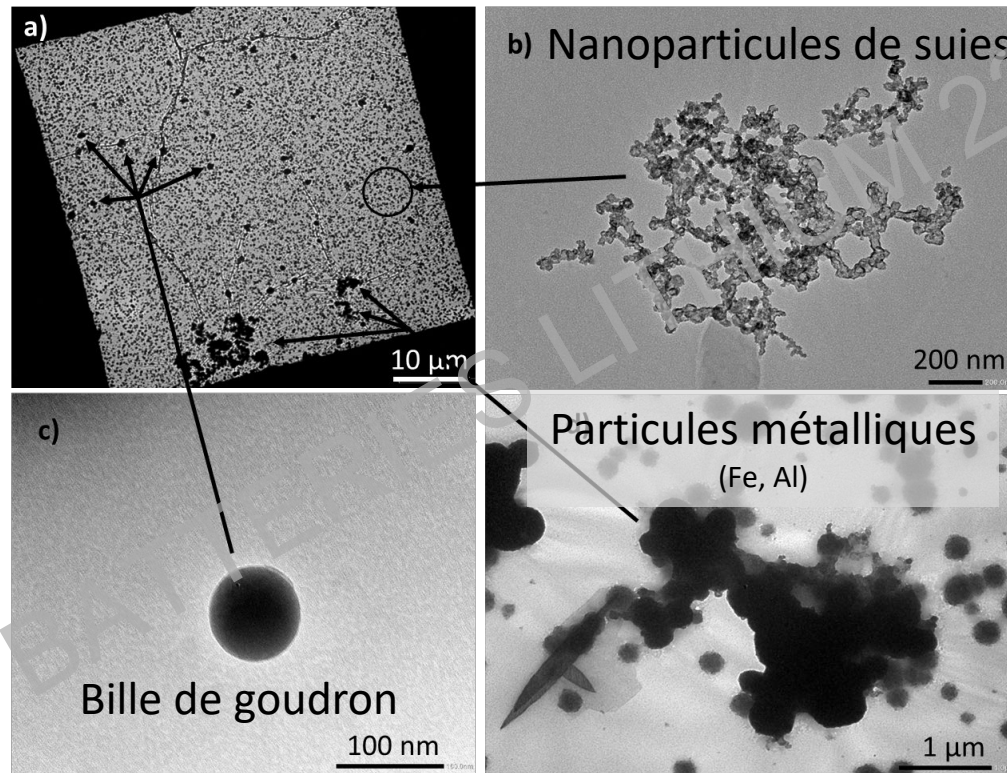


- Tailles variables et nature variable selon les chimies de batteries
- Présentes dans les fumées et éparpillées à proximité des lieux de l'incident



Cas accidentel : Drainage par les eaux de pluies ou d'extinction

Exemple de particules retrouvées dans les eaux d'extinction

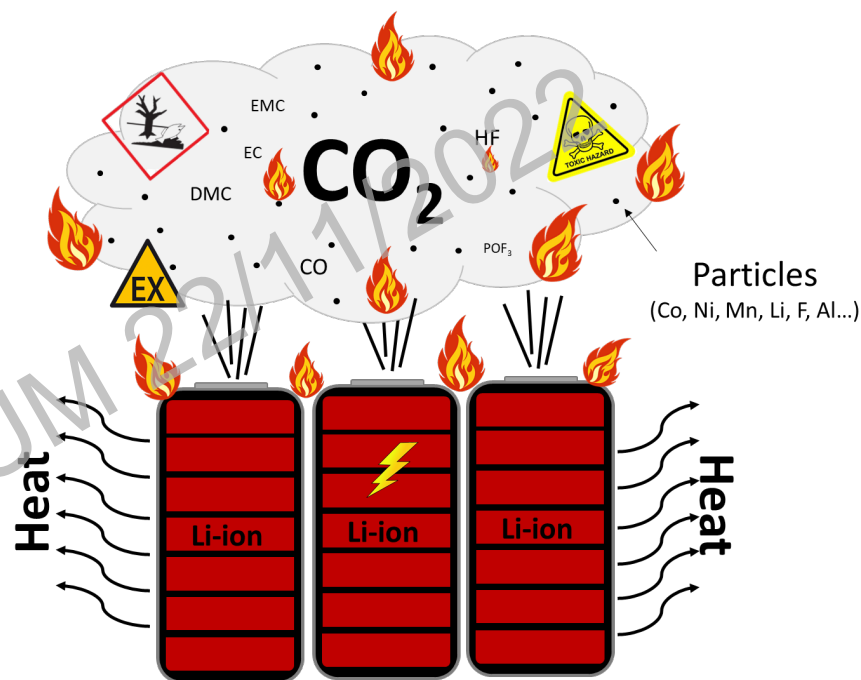


+ carbonates liquides

Travaux Ineris, publication en préparation

Mise en perspective

- Plusieurs sources de risques chimiques et toxicologique pour l'homme
 - Emissions de gaz
 - Emissions de particules



- D'autres types d'incendies (feu de plastiques...) produisent des substances toxiques. Les batteries ont cependant quelques composantes spécifiques (production de HF, émission de particules métalliques...)

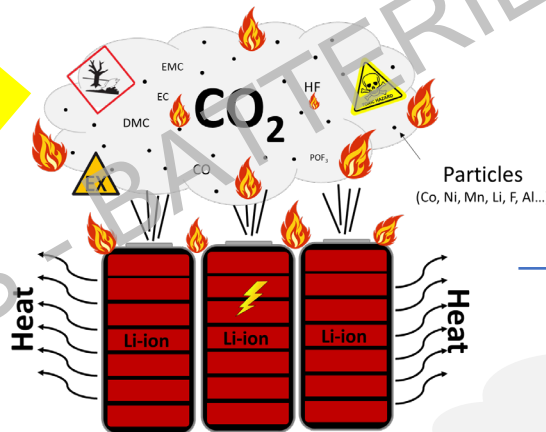
Risques liés à l'utilisation de batterie Li

Fonctionnement normal



Risques chimiques et toxicologiques a priori limités
Risque électrique, physique (manutention), ...

Dysfonctionnement



HF, carbonates, sels de lithium,...

Risques chimiques et toxicologiques (inhalation de gaz et particules, contact cutané avec fuite liquide)
Risque explosion, incendie, ...

Inhalation d'émissions de batterie Li défectueuse

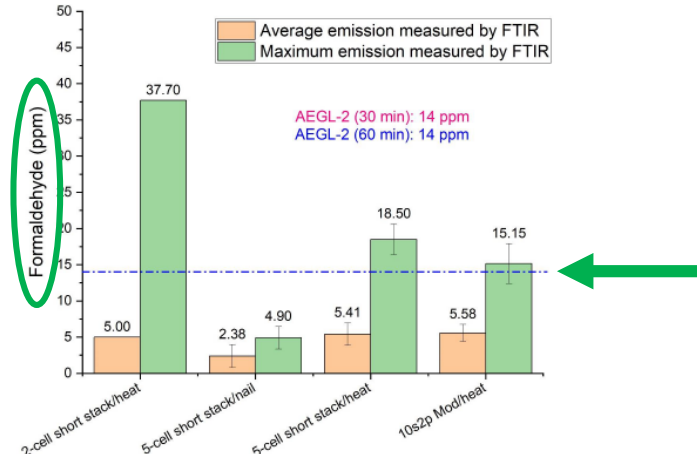
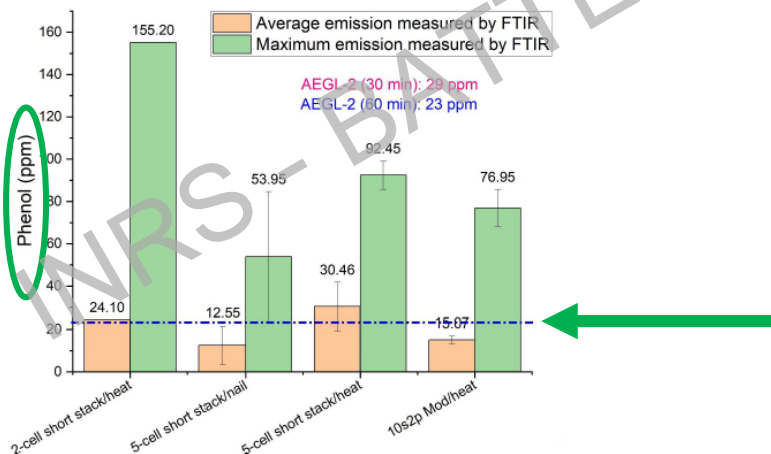
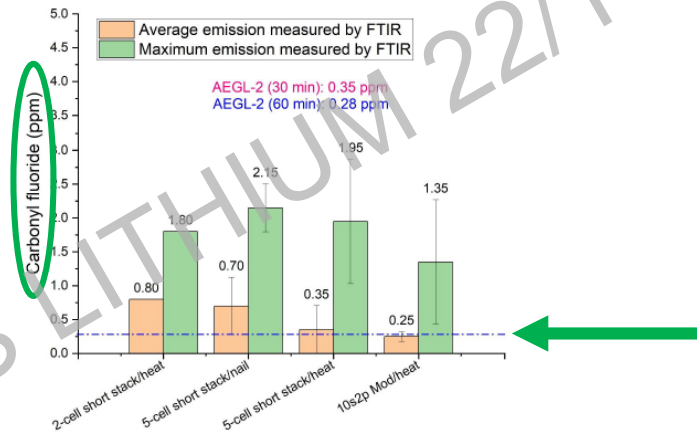
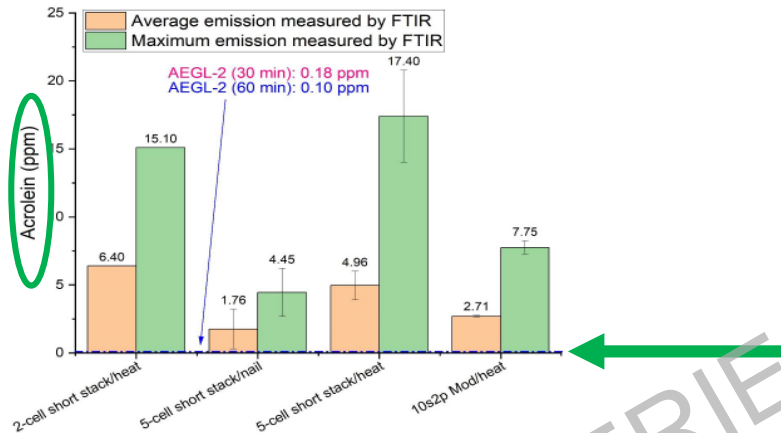
Risque toxicologique



Exemples de substances émises	Principaux effets toxiques
Monoxyde de carbone	Asphyxie, toxicité par inhalation, reprotoxicité
Dioxyde de carbone	Asphyxie, toxicité par inhalation à fortes concentrations
Oxydes d'azote (NO, NO ₂)	Irritation
Fluorure d'hydrogène	Toxicité par inhalation et par contact cutané, corrosif
Ethyl méthyl carbonate (EMC)	Irritation
Carbonate d'éthylène (EC)	Irritation
Formaldéhyde	Toxicité par inhalation, contact cutané et ingestion ; irritation ; allergie cutanée ; mutagénicité ; cancérogénicité
Nickel et oxydes de nickel	Allergie cutanée ; cancérogénicité
Cobalt et oxydes de cobalt	Allergies cutanée et respiratoire ; cancérogénicité ; reprotoxicité ; mutagénicité
Particules micrométriques LiFePO ₄ , LiCoO ₂ , Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Toxicité pulmonaire expérimentale : inflammation, stress oxydant, fibrose (LiCoO ₂) ; mutagénicité (LiCoO ₂)

Risque toxicologique

- Emission de substances toxiques et dépassement de valeurs toxicologiques de référence [Adanaoui et co. 2022] (Batterie Ni-rich NMC graphite ; 40 Ah ; 100 m³)



Concentration (pic et/ou moyenne) au-dessus de la valeur où des effets irréversibles sur la santé humaine sont attendus

Risque toxicologique

- Prédominance du risque lié aux irritants par rapport au risque lié aux asphyxiants [Peng et co. 2020] (Batterie LiFePO₄ ; 68 Ah ; # 4 m³)

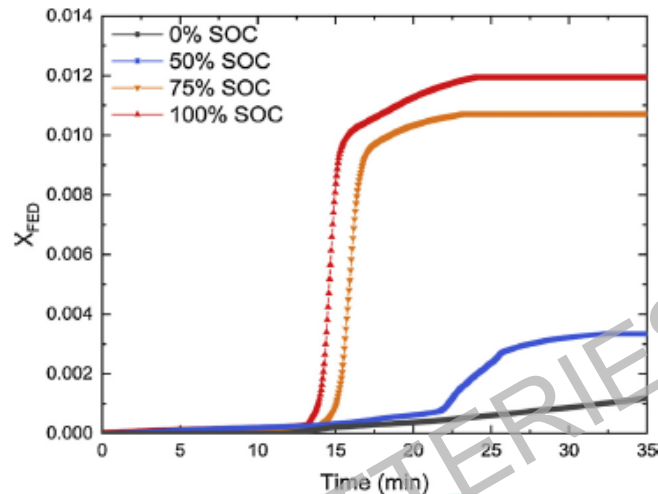


Fig. 15. Evolution of FED of asphyxiant gases (CO and CO₂).

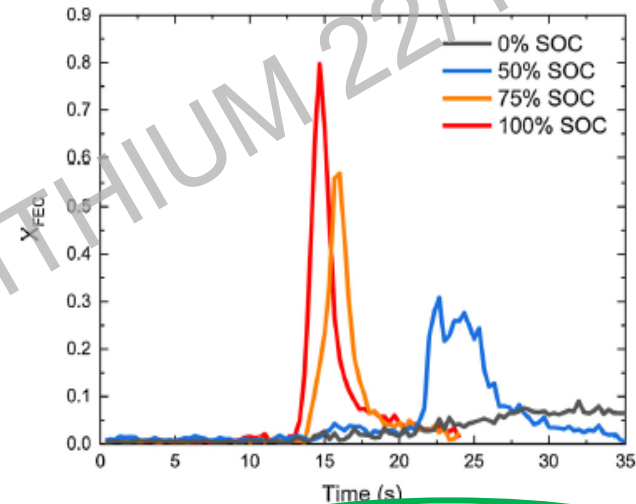


Fig. 16. Evolution of FED of irritant gases (SO₂, HCl, NO₂, NO and HF).

Table 2

The maximum concentrations of irritant gases and IDLH values.

Substance	IDLH Value (mg/m ³)	Maximum value (mg/m ³)
Hydrogen fluoride (HF)	24.6	165 ± 10
Sulfur dioxide (SO ₂)	262	115 ± 12
Nitric oxide (NO)	123	16 ± 2
Nitrogen dioxide (NO ₂)	37.6	11 ± 1
Hydrogen chloride (HCl)	74.5	10 ± 2

Risque toxicologique

- Libération accidentelle d'électrolyte et risque par inhalation à température ambiante [Lebedeva et co. 2016] (Batterie Li-ion ; # 62 m³)

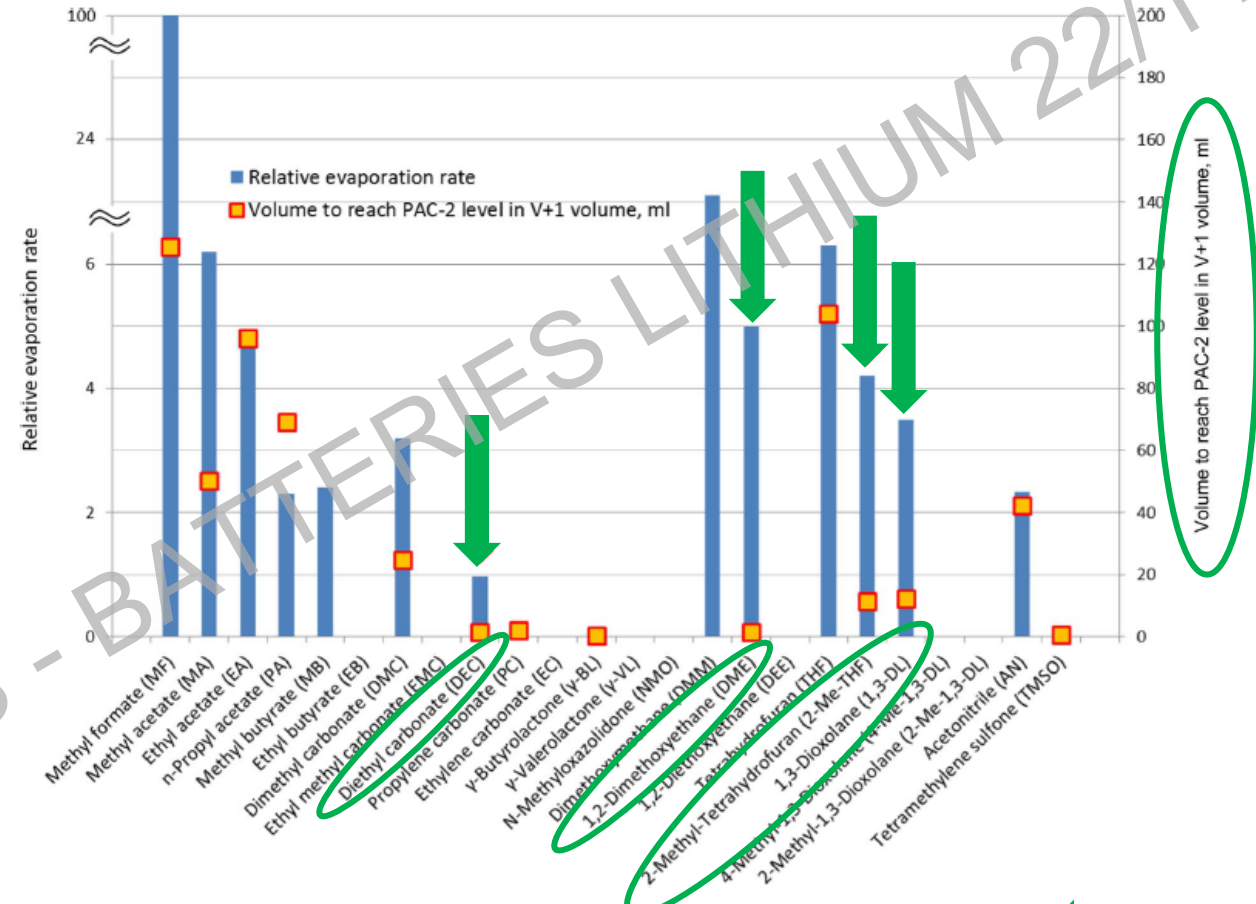



Figure 2. Identification of the compounds combining high toxicity with high volatility among the solvents considered (marked with ) . Lowest reported relative evaporation rate from Table 1 is depicted in this graph.

Inhalation d'émissions de batterie Li défectueuse

Conduite à tenir

- Avis médical immédiat auprès d'un SAMU ou d'un centre antipoison
- Transporter la victime en dehors de la zone polluée en prenant les précautions nécessaires pour les sauveteurs
- Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation
- Si la victime est consciente, la maintenir au maximum au repos
- Si nécessaire, retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés) et commencer une décontamination cutanée et oculaire (laver immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes)
- Surveillance prolongée si exposition importante et/ou symptômes initiaux :
 - en raison de l'aggravation possible des effets d'irritation respiratoire
 - Repos (réactivité bronchique)
 - Ne pas réexposer à des irritants
 - Attention particulière pour les personnes à risque (asthme, bronchopneumopathie chronique obstructive,...)
- Élaborer des protocoles de conduite à tenir en cas d'urgence, former et informer les salariés
- Mesures de prévention rigoureuses lors de la manipulation de batterie Li-ion défectueuses

Contact cutané avec une fuite liquide de batterie Li

Risque toxicologique



Exemples de substances émises	Principaux effets toxiques
Ethyl méthyl carbonate (EMC)	Irritation
Carbonate d'éthylène (EC)	Irritation
LiPF_6	Corrosif
Acide fluorhydrique	Corrosif, toxicité par contact cutané

- Cas rapporté de brûlure douloureuse des mains à l'acide fluorhydrique chez un laborantin suite à la manipulation de LiPF_6 mélangé avec DMC et EC (1mL) alors qu'il portait des gants en nitrile [Svenningsen et co. 2020]

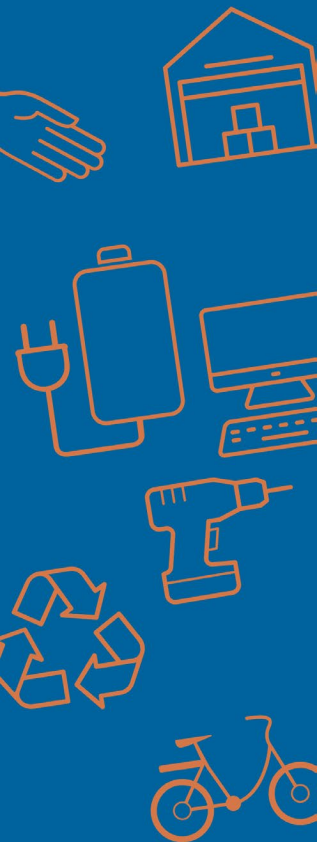
Contact cutané avec une fuite liquide de batterie Li

Conduite à tenir

- Avis médical immédiat auprès d'un centre antipoison ou d'un SAMU
- Décontamination immédiate :
 - Retirer les vêtements souillés (avec des gants adaptés)
 - Laver la peau immédiatement et abondamment à grande eau pendant au moins 15 minutes
- Prévoir point d'eau à proximité pour décontamination
- Élaborer des protocoles de conduite à tenir en cas d'urgence, former et informer les salariés
- Nécessité de mesures de prévention rigoureuses lors de la manipulation de batterie Li-ion défectueuses

Conclusion et perspectives

- Les batteries Li sont soumises à des normes et réglementations, ce qui rend le niveau de sécurité de ces systèmes « acceptable »
 - Comment sont mesurés tous ces paramètres de sécurité ? → Présentation de Jérôme Lesage
- En utilisation normale, le risque chimique et toxicologique reste a priori faible
- En cas de dysfonctionnement, le risque chimique et toxicologique est fonction des caractéristiques de la batterie Li (type, chimie, niveau de charge,...) et de l'exposition (milieu confiné/ouvert, concentration, durée,...)
 - Quid des batteries du futur ? → Présentation de Amandine Lecocq
- Attention au risque d'effets locaux sur les voies respiratoires
- Problématique de la polyexposition et des effets long terme (exposition répétée)
 - Présentation de Ogier Hanser
- Nécessité de mesures de prévention adaptées
 - Présentation de Stéphane Miraval
- Rôle du service de prévention et de santé au travail :
 - Conseil, information, suivi des salariés, traçabilité



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*



maîtriser le risque |
pour un développement durable



Merci de votre attention !

JT INRS - BATTERIES LITHIUM 22/11/2022

Arnaud.bordes@ineris.fr

Laureline.coates@inrs.fr

JOURNÉE TECHNIQUE INRS

BATTERIE LITHIUM : TOUS UTILISATEURS – TOUS ACTEURS DE LA PRÉVENTION

Merci de votre attention !

Références :

- Bordes A. et al. "A holistic contribution to fast innovation in electric vehicles: An overview of the DEMOBASE research project." *eTransportation*. 2021 : 100144.
- Bordes A. et al. "New insight on the risk profile pertaining to lithium-ion batteries under thermal runaway as affected by system modularity and subsequent oxidation regime." *Journal of Energy Storage*. 2022 ; 52 : 104790
- Keslar D., FAA, An Analysis of State of Charge in Lithium-ion Batteries, 2022
- Bordes A. et al. "Safety Evaluation of a Sodium-Ion Cell: Assessment of Vent Gas Emissions under Thermal Runaway." *ACS Energy Letters*. 2022 ; 7: 3386-3391.
- Zhang Y et al. Size distribution and elemental composition of vent [...]. *J. of Energy Storage*. 2019
- Sironval V et al. Respiratory hazard of Li-ion battery components: elective toxicity of lithium cobalt oxide (LiCoO₂) particles in a mouse bioassay. *Arch Toxicol*. 2018 ; 92(5) : 1673-1684.
- Sironval V et al. LiCoO₂ particles used in Li-ion batteries induce primary mutagenicity in lung cells via their capacity to generate hydroxyl radicals. *Part Fibre Toxicol*. 2020;17(1):6.
- Adanaoui et al. Gas emissions from thermal runaway and propagation of Li-ion battery cells in short stack and module experiments. GTR-EVS meeting. 8-10 june 2022.
- Peng Y et al. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with LiFePO₄ cathode. *J Hazard Mater*. 2020;381:120916.
- Lebedeva NP et al. Considerations on the chemical toxicity of contemporary Li-ion battery electrolytes and their components. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(6):A821-A830.
- Svenningsen GS et al. Lessons learned - Fluoride exposure. *ACS Chem. Health Saf*. 2020;27: 40-42.