HAL
open science

Étude expérimentale du comportement au feu d'électrolytes de batteries Li-ion

Gebrekidan G. Eshetu, Jean-Pierre Bertrand, Amandine Lecocq, Guy Marlair

To cite this version:

Gebrekidan G. Eshetu, Jean-Pierre Bertrand, Amandine Lecocq, Guy Marlair. Étude expérimentale du comportement au feu d'électrolytes de batteries Li-ion. Rapport Scientifique INERIS, 2015, 2014-2015, pp.16-17. ineris-01869524

HAL Id: ineris-01869524

https://ineris.hal.science/ineris-01869524v1

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU COMPORTEMENT AU FEU
d'électrolytes de batteries Li-ion

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 de sa densité d'énergie bien supérieure aux autres technologies de batteries rechargeables (Ni-Cd, Ni-MH, acide-plomb). La technologie Li-ion est en pleine croissance et couvre une large gamme de domaines d'applications, des équipements portables aux applications appelant plus de puissance ou d'énergie telles que l'électro-mobilité et les réseaux intelligents.

La sécurité représente l'un des principaux enjeux pour le développement de cette technologie pour les applications à grande échelle [1]. L'électrolyte usuel des batteries Li-ion est constitué de solvants inflammables (carbonates organiques cycliques et linéaires) et d'un sel de lithium. Il joue un rôle très important vis-à-vis des performances électrochimiques, mais sa formulation chimique contribue également fortement au comportement de la batterie face à une défaillance. Pour mieux comprendre, et formuler les électrolytes du futur, en conciliant objectif de performances et conception intrinsèquement plus sûre, il est essentiel de comprendre la contribution de l'électrolyte lors de la défaillance d'une batterie Li-ion en termes de contribution à l'emballement thermique et en termes d'effets indésirables (incendie, explosion…).

Après avoir évalué le comportement au feu des solvants pris individuellement et en mélange [2], l'influence de la nature du sel de l'électrolyte sur les phénomènes de combustion et d'émission de gaz toxiques [3] a été étudiée. Plusieurs formulations d'électrolytes contenant le sel classique LiPF6 et un électrolyte contenant un sel en développement, le LiFSI, ont été testés (Tableau 1). Ces études ont été réalisées dans le cadre du projet de recherche régional DEGAS [4].

Moyen d'essai utilisé

Les essais de combustion ont été réalisés à l'aide du calorimètre de Tewarson de l'INERIS (Figure 1) décrit sous le nom de Fire Propagation Apparatus dans les normes ASTM E2058-00, NFPA 287 et ISO 12136. L'échantillon placé au centre du calorimètre est chauffé à l'aide de quatre panneaux radiants émettant un flux radiatif fixé à 25 kW/m² et dans des conditions bien ventilées dans le cadre de notre étude. Les gaz issus de la dégradation thermique (CO, CO_2, Hydrocarbures totaux [HCt], NO, NO_2, SO_2, CH_4, C_2H_4, formaldéhyde, HF, HCN, etc.) sont collectés dans le conduit de cheminée et analysés en continu. Cet appareil permet ainsi une étude paramétrique du comportement des matériaux en condition d'incendie tant sur le plan des paramètres thermiques (vitesse de combustion, débit calorifique associé) que sous l'aspect chimique (composition des fumées, qualification et quantification des produits de décomposition thermique).

Principaux résultats

La puissance dégagée lors de la combustion des électrolytes et de leur mélange de solvants montre un profil identique pour les électrolytes à base de LiPF6, excepté un temps de combustion plus élevé en présence du sel (courbe LP100 sur la Figure 2). Comme pour la combustion

Tableau 1

Désignation et composition des électrolytes à base de LiPF6 et de LiFSI testés

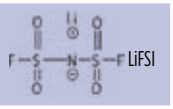
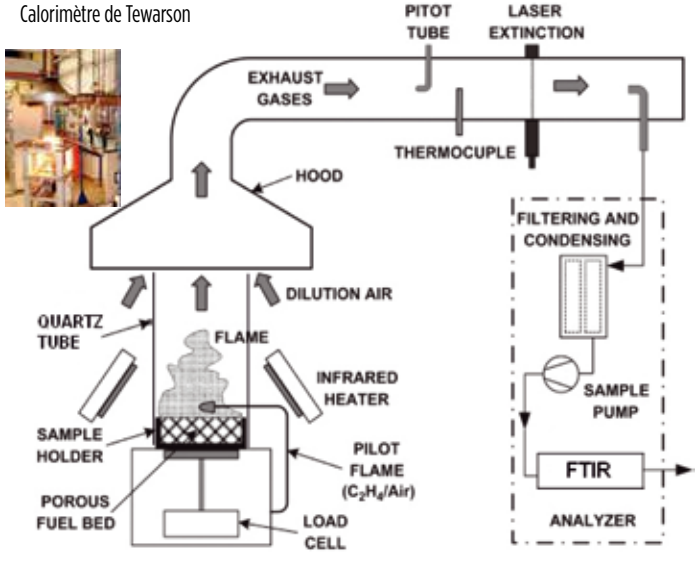
Électrolyte	Description	Formule du sel
LP30	1M $LiPF_6$ EC/DMC (1/1 en masse)	LiPF6
LP40	1M $LiPF_6$ EC/DEC (1/1, en masse)	
LP47	1M $LiPF_6$ EC/DEC (3/7, en masse)	
LP50	1M $LiPF_6$ EC/EMC (1/1, en masse)	
LP57	1M $LiPF_6$ EC/EMC (3/7, en masse)	
LP71	1M $LiPF_6$ EC/DEC/DMC (1/1/1, en masse)	
LP81	1M $LiPF_6$ EC/DMC/EA (1/1/1, en masse)	
LP100	1M $LiPF_6$ EC/PC/DMC (1/1/3, en masse)	
LF100	1M LiFSI EC/PC/DMC (1/1/3, en masse)	 LiFSI

Figure 1

Calorimètre de Tewarson



Gebrekidan Eshetu
Jean-Pierre Bertrand
Amandine Lecocq
Guy Marlair

des mélanges de solvants, deux phases de combustion sont observées dans le cas des électrolytes à base de LiPF6 (ex. LP100): la combustion des carbonates linéaires plus volatils (ex. DMC) puis celle des carbonates cycliques (EC, PC). Dans le cas de l'électrolyte à base de LiFSI (LF100), le temps de combustion est plus court que pour le mélange de solvant et la puissance de la deuxième phase de combustion est plus élevée. Dans le cas du LF100, la décomposition plus tardive mais plus marquée du LiPF6 par rapport au cas du sel LiPF6 du LP100 explique le regain de puissance observé dans la deuxième phase. Les résultats ont également montré que la toxicité des fumées était principalement gouvernée par la nature du sel. Les principaux gaz toxiques associés aux sels sont HF pour LiPF6, SO_2, HF (en quantité 3 fois plus faible), NO et HCN pour LiFSI (Figure 3).

Des essais comparatifs sur des cellules Li-ion avec un électrolyte à base de LiPF6 et de LiFSI ont également été réalisés dans le cadre du projet DEGAS et font l'objet d'une publication qui sera soumise d'ici fin 2015.

Références

[1] J-M. Tarascon and M. Armand. *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.* Nature, 2001. 414(6861): p. 359-367.

[2] G. G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, S. Boyanov, A. Lecocq, J-P. Bertrand, G. Marlair, *In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries.* Phys Chem Chem Phys, 2013. 15(23): 9145-9155.

[3] G. G. Eshetu, JP Bertand, A. Lecocq, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand & G. Marlair, *Fire behaviour of carbonated-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the LiPF6 and LiFSI,* Journal of Power Sources 269 (2014) 804-811.

[4] Projet de recherche régional DEGAS « Développement des tests de sécurité lié à l'émission de gaz toxiques dans les batteries Li-ion », auquel ont participé le Laboratoire de réactivité et chimie des solides (LRCS) de l'Université de Picardie Jules Verne (UPJV) et l'INERIS.

Li-ion battery electrolytes composed of flammable organic carbonates and a lithium salt play an important role regarding electrochemical performances but also its chemical formulation contributes to battery behavior in case of failure. In order to better understand and formulate future electrolytes, integrating intrinsic safety aspect beyond performances, it is first necessary to understand the phenomena related to the electrolyte during a Li-ion battery failure. After assessing the fire behavior of individual organic carbonates solvents and their mixtures, the influence of the nature of the electrolyte salt on combustion phenomena and toxic gas release was studied in the framework of the DEGAS regional project. Fire tests were performed thanks to the Tewarson calorimeter on electrolytes containing a classical salt LiPF6 and on an electrolyte containing a salt under development, LiFSI. It was shown that the first stage of combustion is governed by the more volatile solvent (linear carbonate) and the influence of adding salt was observed in the second stage. The fire induced toxicity in well ventilated conditions is mainly governed by the nature of the salt, showing very limited concerns that emanate from the organic solvents.

Figure 2

Évolution de la puissance (HRR) lors de la combustion des électrolytes à base de LiPF6 (LP100) et LiFSI (LF100) et du mélange de solvants correspondant (EC/PC/DMC).

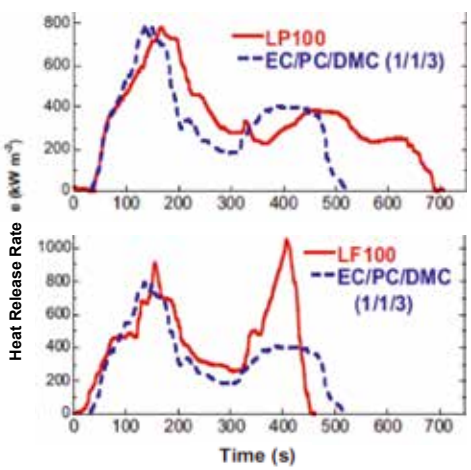
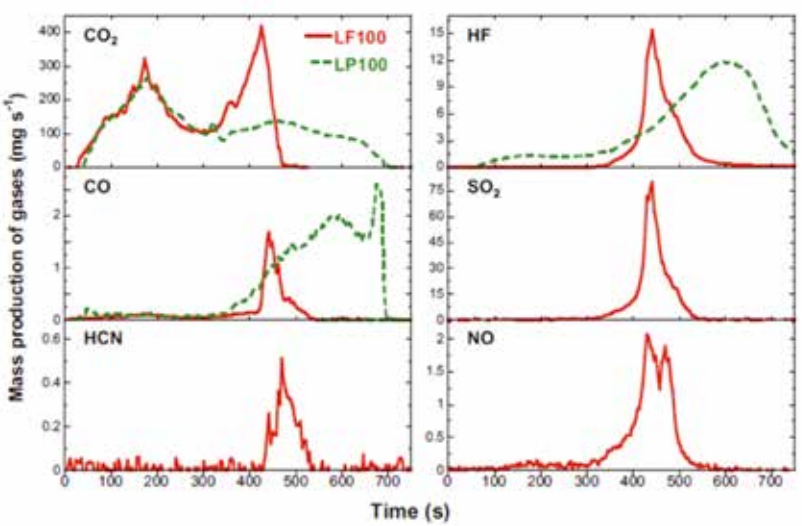


Figure 3

Évolution des gaz émis lors de la combustion des électrolytes à base de LiPF6 (LP100) et LiFSI (LF100)