



---

**Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses  
et du Système général harmonisé de classification  
et d'étiquetage des produits chimiques****Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses****Quarante et unième session**

Genève, 25 juin-4 juillet 2012

Point 4 b) de l'ordre du jour provisoire

**Systèmes de stockage de l'électricité: condensateurs au lithium ionique****Nouvelle désignation officielle de transport  
pour les condensateurs asymétriques****Communication de l'expert du Japon<sup>1</sup>****Introduction**

1. À sa trente-neuvième session, le Sous-Comité a examiné le document de travail ST/SG/AC.10/C.3/2011/14 communiqué par l'expert du Japon, qui proposait de créer une nouvelle désignation officielle de transport pour les condensateurs asymétriques. Un certain nombre de questions et d'observations ont été formulées au sujet des conditions d'expédition des condensateurs chargés et le Japon a été prié de préciser les risques et les conditions de transport appropriées, puisque ces condensateurs doivent être transportés chargés. Depuis la trente-neuvième session, le Japon a été en relation avec KiloFarad International (KFI) et avec d'autres organismes qui s'intéressent particulièrement aux prescriptions d'expédition des condensateurs asymétriques. La proposition contenue dans le présent document a été établie sur la base de la proposition précédente (ST/SG/AC.10/C.3/2011/14) et tient compte de ces contacts.

---

<sup>1</sup> Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2011-2012, adopté par le Comité à sa cinquième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/76, par. 116, et ST/SG/AC.10/38, par. 16).

## **I. Informations générales sur les condensateurs asymétriques**

### **A. Définition**

2. Une description détaillée des condensateurs asymétriques a été fournie dans le document précédent ST/SG/AC.10/C.3/2011/14. Un condensateur asymétrique est un condensateur électrochimique dans lequel l'électrode positive et l'électrode négative sont constituées de matières actives différentes et où les charges et décharges sont opérées par des mécanismes électrochimiques différents. Les types de condensateurs asymétriques disponibles actuellement sont peu nombreux. Un condensateur courant, le condensateur au lithium ionique (LIC), est décrit ci-dessous.

### **B. Condensateurs LIC**

3. Un condensateur LIC est un condensateur asymétrique capable d'emmagasiner l'énergie électrique par adsorption et désorption des ions à l'interface de la matière de l'électrode positive et de l'électrolyte, ainsi que par intercalation et désintercalation des ions lithiums à l'électrode négative. L'électrode positive, similaire à celle d'un condensateur électrique à double couche (EDLC), est constituée de matières carbonées qui offrent une grande surface comme le charbon actif et l'électrode négative est constituée de matières carbonées qui permettent l'intercalation et la désintercalation des ions lithiums. On peut utiliser le matériau composite  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbone pour l'électrode négative. L'électrolyte utilisé dans un condensateur LIC est une solution de sel de lithium contenue dans un solvant organique.

### **C. Caractéristiques des condensateurs asymétriques**

4. Alors que les condensateurs asymétriques possèdent en général une énergie volumique supérieure (jusqu'à quatre fois) à celle des condensateurs EDLC, cette énergie volumique reste faible par rapport aux batteries.

5. Les condensateurs asymétriques ont des limites inférieures de tension plus basses, au-dessous desquelles les piles sont endommagées et ne fonctionnent plus. Ces limites oscillent par exemple entre 1,4 V et 2,2 V. Il n'est donc pas possible de réduire à 0 V la tension aux bornes de condensateurs asymétriques sans leur causer des dommages ni de les transporter complètement déchargés comme on le fait pour les condensateurs EDLC.

6. Des condensateurs asymétriques ayant différents niveaux d'énergie ont été commercialisés sous forme de condensateurs laminés ou cylindriques. Les condensateurs asymétriques sont souvent utilisés en modules, composés de deux ou plusieurs condensateurs raccordés électriquement entre eux, avec ou sans dispositif électronique supplémentaire.

## **II. Risques éventuels lors du transport des condensateurs asymétriques**

7. Le transport des condensateurs asymétriques présente les deux risques potentiels suivants:

## a) Risque électrique dû au transport du condensateur chargé:

Étant donné que les condensateurs asymétriques doivent être transportés chargés, il est nécessaire de prendre en considération le risque électrique. Faute de précautions, un court-circuit accidentel peut se produire au cours du transport. Les condensateurs asymétriques doivent donc être protégés contre les courts-circuits.

La sécurité des condensateurs asymétriques, y compris des LIC, est très différente de celle des batteries au lithium ionique. Dans celles-ci, des oxydes de lithium et de métal tels que  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{LiNiO}_2$  sont utilisés pour l'électrode positive. De l'oxygène libre peut se former par décomposition thermique de ces oxydes si la température dépasse  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . La décomposition thermique dans les batteries est accélérée par la réduction de l'ion lithium des oxydes métalliques chargés. Ce phénomène peut conduire à une réaction exothermique incontrôlée qui risque de provoquer un dégagement de gaz, un incendie ou une explosion.

Étant donné que les condensateurs LIC ne contiennent pas d'oxydes métalliques dans l'électrode positive mais utilisent des matières carbonées, une telle réaction exothermique par libération d'oxygène libre due à la décomposition des oxydes métalliques au lithium est impossible.

Du point de vue du transport, la densité d'énergie volumique constitue le meilleur moyen de quantifier le risque électrique inhérent aux dispositifs de stockage de l'énergie. Le tableau suivant fournit une comparaison des condensateurs asymétriques et d'autres dispositifs de stockage de l'énergie.

	<i>Condensateur asymétrique</i>	<i>Condensateur électrique à double couche</i>	<i>Batterie au lithium ionique</i>	<i>Batterie au plomb-acide</i>
Tension de fonctionnement [V]	3,8-2,2	2,7-0	4,2-2,75	2,35-1,75
Densité d'énergie volumique [Wh/L]	10-50	4-15	150-600	60-100

La densité d'énergie volumique des condensateurs asymétriques est considérablement inférieure à celle des batteries au lithium ionique et inférieure à celle des batteries au plomb-acide inversables. Par conséquent la quantité de chaleur qui peut être générée à l'intérieur de l'enveloppe lors d'un court-circuit accidentel est bien moindre s'il s'agit d'un condensateur asymétrique que pour les autres dispositifs à haute énergie comme les batteries au lithium ionique. Alors que les condensateurs ont une densité de puissance élevée, l'énergie totale est directement liée à la quantité de chaleur qui peut être produite à l'intérieur d'une enveloppe.

Les batteries sèches, notamment les batteries alcalines au manganèse (390 Wh/L), les batteries au zinc-carbone (195 Wh/L) et les batteries au nickel-cadmium (146 Wh/L) ne sont pas soumises aux dispositions du Règlement type dans la mesure où elles sont protégées des courts-circuits. Considérant le niveau de réglementation applicable aux autres dispositifs de stockage de l'énergie, le Japon estime qu'une protection contre les courts-circuits au cours du transport permet d'écarter le risque électrique associé aux condensateurs asymétriques.

La sécurité des condensateurs asymétriques lors d'un court-circuit accidentel est mise en évidence dans le tableau 1 et la figure 1 de l'annexe qui montrent les résultats de l'épreuve de court-circuit externe. Le condensateur à l'état complètement chargé a été soumis à des conditions de court-circuit à la température ambiante avec une résistance externe totale de 3 m ohm pendant une heure. La température maximale du condensateur a atteint 76 °C par production de chaleur due à la libération d'énergie. On a observé un léger gonflement mais aucun changement important. Si l'on considère que la résistance requise au 38.3.4.5.2 du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU pour la mise à pour l'épreuve des batteries au lithium est inférieure à 0,1 ohm (ou 100 m ohm), l'épreuve de court-circuit pratiquée sur les condensateurs asymétriques paraît sensiblement plus stricte.

b) Risque chimique dû à l'utilisation d'électrolytes:

Les condensateurs asymétriques peuvent contenir un électrolyte répondant aux critères de classification dans une classe ou une division de marchandises dangereuses. Dans les condensateurs LIC, les électrolytes sont habituellement des sels de lithium comme le LiPF<sub>6</sub>, le LiBF<sub>4</sub> dans un solvant organique, qui peuvent satisfaire aux critères correspondant à un liquide inflammable. C'est le cas par exemple du carbonate de diéthyle (point d'éclair 25 °C) et du carbonate de méthyle éthyle (point d'éclair 24 °C). L'électrolyte est absorbé sur les constituants de la pile tels que les matières carbonées, d'autres matières et les séparateurs. Comme les EDLC, les dispositifs asymétriques contiennent normalement de faibles quantités d'électrolyte sous forme de liquide libre afin d'assurer l'humidification complète des matières de l'électrode.

Il convient d'assurer l'intégrité des condensateurs contenant des marchandises dangereuses. Ceux qui contiennent des marchandises dangereuses d'une classe ou d'une division doivent pouvoir résister à une différence de pression de 95 kPa pour garantir la solidité de l'enveloppe.

La quantité de liquide inflammable dans les condensateurs LIC dont l'énergie nominale en watt-heures atteint 20 Wh est inférieure à 0,5 litre et la quantité de liquide libre avoisine 5 ml – soit à peu près autant que dans un EDLC de 10 Wh. Cela étant, il est proposé que les condensateurs asymétriques contenant des liquides inflammables ayant une capacité de stockage d'énergie inférieure ou égale à 20 Wh ne soient pas soumis aux autres dispositions du présent Règlement lorsqu'ils sont capables de subir une épreuve de chute de 1,2 m, non emballés, et une épreuve de pression différentielle de 95 kPa. Ces épreuves sont identiques à celles prescrites pour les EDLC.

On trouvera des exemples de résultats des épreuves de sécurité pour une différence de pression de 95 kPa et une épreuve de chute de 1,2 m au tableau 2 et à la figure 2 ainsi qu'au tableau 3 et à la figure 3 de l'annexe, respectivement.

8. Pour les condensateurs asymétriques, on entend par capacité de stockage d'énergie l'énergie utilisable stockée dans le condensateur, telle qu'elle est calculée à l'aide de l'équation:  $Wh = 1/2 C_N (U_R^2 - U_L^2) \times (1/3 600)$ , dans laquelle  $C_N$  est la capacité nominale,  $U_R$  la tension nominale et  $U_L$  la limite inférieure de la tension nominale.

9. On trouvera au tableau 4 de l'annexe des exemples de condensateurs LIC avec différents niveaux de stockage d'énergie. Compte tenu des niveaux d'énergie des batteries primaires existantes, tels que 1,35 Wh pour les AAA et 3 Wh pour la batterie alcaline au manganèse AA, le Japon estime que les risques associés au transport des condensateurs

asymétriques de 0,3 Wh ou moins sont considérablement inférieurs à ceux que présentent les autres batteries. Par conséquent, il est raisonnable que les condensateurs asymétriques de 0,3 Wh ou moins soient autorisés au transport sans être soumis aux dispositions du présent Règlement.

10. Les condensateurs au nickel-carbone sont des condensateurs asymétriques qui peuvent se charger et se décharger de façon répétée par l'adsorption d'ions potassium (ions K<sup>+</sup>) sur la double couche de l'électrode négative et par une réaction électrochimique avec l'hydroxyde de nickel de l'électrode positive ( $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$ ). L'électrolyte utilisé est un électrolyte alcalin comme dans les batteries alcalines.

11. Ces dispositifs contiennent une quantité considérable de liquide libre et ne sont pas hermétiquement clos pour éviter une panne qui serait due à une augmentation de la pression résultant de la production de gaz à l'intérieur. Étant donné que la structure de ces dispositifs est très différente de celle de condensateurs comme les EDLC et les LIC dans lesquels les électrolytes sont presque totalement absorbés par des matières solides pour que le liquide libre reste en quantité minimale, il est recommandé que les condensateurs au nickel-carbone devraient être transportés au titre du numéro ONU 2795: Accumulateurs électriques remplis d'électrolyte liquide alcalin, classe 8, rubrique qui s'applique désormais à ces dispositifs.

### III. Proposition

12. Les dispositions suivantes sont proposées pour le transport des condensateurs asymétriques. Une nouvelle rubrique serait introduite et libellée comme suit:

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
3XXX	CONDENSATEUR ASYMÉTRIQUE (ayant une capacité d'accumulation d'énergie supérieure à 0,3 Wh)	9			AAA	0	E0	P003		

La disposition spéciale AAA s'y ajoutant serait libellée comme suit:

«AAA Cette rubrique s'applique aux condensateurs asymétriques ayant une capacité de stockage d'énergie supérieure à 0,3 Wh. Les condensateurs ayant une capacité de stockage d'énergie inférieure ou égale à 0,3 Wh ne sont pas soumis au présent Règlement.

Par capacité de stockage d'énergie, on entend l'énergie retenue dans un condensateur, telle que calculée en utilisant l'équation suivante:  $\text{Wh} = 1/2 C_N (U_R^2 - U_L^2) \times (1/3 600)$ , dans laquelle  $C_N$  est la capacité nominale,  $U_R$  la tension nominale et  $U_L$  la tension de limite inférieure nominale.

Tous les condensateurs asymétriques auxquels cette rubrique s'applique doivent remplir les conditions suivantes:

a) Les condensateurs ou modules doivent être protégés contre les courts-circuits lors du transport;

b) Les condensateurs doivent être conçus et fabriqués de manière que l'augmentation de la pression qui pourrait se produire au cours de l'utilisation puisse être compensée par une décompression en toute sécurité à l'aide d'un évent ou d'un point de rupture dans l'enveloppe du condensateur. Tout liquide qui est rejeté lors de la mise à l'air

libre doit être contenu par l'emballage ou l'équipement dans lequel le condensateur est placé;

c) La capacité de stockage d'énergie en Wh doit figurer sur les condensateurs; et

d) Les condensateurs contenant un électrolyte qui répond aux critères de classification dans une classe ou division de marchandises dangereuses doivent être conçus pour résister à une différence de pression de 95kPa.

Les condensateurs contenant un électrolyte qui répond aux critères de classification dans une classe ou division de marchandises dangereuses, y compris lorsqu'ils sont configurés dans un module ou installés dans un équipement, ne sont pas soumis aux autres dispositions du présent Règlement s'ils satisfont aux conditions a) à d).

Les condensateurs contenant un électrolyte qui répond aux critères de classification dans une classe ou division de marchandises dangereuses, avec une capacité de stockage d'énergie maximale de 20 Wh, y compris lorsqu'ils sont configurés dans un module, ne sont pas soumis aux autres dispositions du présent Règlement s'ils satisfont aux conditions a) à d) et sont capables de subir une épreuve de chute de 1,2 m, non emballés, sur une surface rigide sans perte de contenu.

Les condensateurs contenant un électrolyte qui répond aux critères de classification dans une classe ou division de marchandises dangereuses qui ne sont pas installés dans un équipement et dont la capacité de stockage d'énergie est supérieure à 20 Wh sont soumis au présent Règlement.

Les condensateurs installés dans un équipement et contenant un électrolyte qui répond aux critères de classification dans une classe ou division de marchandises dangereuses ne sont pas soumis aux autres dispositions du présent Règlement à condition qu'ils remplissent les conditions a) à d) et que l'équipement soit emballé dans un emballage extérieur robuste fabriqué en un matériau approprié, présentant une résistance suffisante et conçu en fonction de l'usage auquel il est destiné et de manière à empêcher tout fonctionnement accidentel des condensateurs lors du transport. Les grands équipements robustes contenant des condensateurs peuvent être présentés au transport non emballés ou sur des palettes lorsque les condensateurs sont munis d'une protection équivalente par l'équipement dans lequel ils sont contenus.

**Nota:** Les condensateurs électriques à double couche n'appartiennent pas à cette rubrique. Les condensateurs au nickel-carbone sont soumis au présent Règlement en tant que numéro ONU 2795 Accumulateurs électriques remplis d'électrolyte liquide alcalin.».

## Annexe

(Anglais seulement)

## I. Safety test results of asymmetric capacitors

External short circuit test

Table 1. External short circuit test results

<i>External short circuit test</i>	<i>Sample</i>	<i>Results</i>
Total external resistance: 3m ohm	LIC 2200F	No disassemble
Short circuit Duration: 1h	Fully charged state	No rupture
Observation: 6 h	(3.8V)	No fire
Ambient temp.20±5°C		Max. cell temperature 76 °C



Fig. 1(1)

Before test



Fig. 1(2)

After test

Altitude simulation (low pressure test)

Table 2. Altitude simulation (low pressure test) results

<i>Altitude simulation</i>	<i>Sample</i>	<i>Results</i>
Stored in $\Delta 95$ kPa pressure differential for 6h at ambient temperature	LIC 1100F Fully charged state (3.8V)	No leakage No disassemble No rupture No fire



Fig. 2(1)  
Before test



Fig. 2(2)  
After test

Drop test

Table 3. Drop test results

<i>Drop test</i>	<i>Sample</i>	<i>Results</i>
1.2m drop test unpackaged	LIC 1100F	No leakage
	Fully charged state (3.8V)	No disassemble
		No rupture
		No fire



Fig.3 (1)  
Before test



Fig.3 (2)  
After test (1)









Fig.3 (3)  
After test (2)

Drop direction



## I. Energy storage levels of asymmetric capacitors

Table 4. Energy storage levels of asymmetric capacitors (example)

Voltage Max./Min [V]	Capacitance [F]	Energy [Wh]	Type	Size (mm)	Appearance
3.3/1.5	0.25	0.0003	Coin	$\phi 6.8 \times 1.6$	
3.8/2.2	40	0.05	Cylinder lead terminal	$\phi 12.5 \times 35$	
3.8/2.2	100	0.13	Cylinder lead terminal	$\phi 18 \times 40$	
3.8/2.2	200	0.27	Cylinder lead terminal	$\phi 25 \times 40$	
3.8/2.2	1000	1.33	Cylinder	$\phi 40 \times 110$	
3.8/2.2	1100	1.47	Laminate	138×106×4.5	
3.8/2.2	2200	2.94	Laminate	138×106×8.5	