



**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****Cinquante-cinquième session**Genève, 1^{er}-5 juillet 2019

Point 4 e) de l'ordre du jour provisoire

Systèmes de stockage de l'électricité : Batteries au sodium-ion**Batteries au sodium-ion – informations supplémentaires****Communication de l'expert du Royaume-Uni*****Introduction**

1. Lors des cinquante-troisième, cinquante-deuxième, cinquantième et quarante-huitième sessions du Sous-Comité, l'expert du Royaume-Uni a présenté plusieurs documents ST/SG/AC.10/C.3/2018/3, INF.11 (cinquante-deuxième session) INF.13 (cinquantième session) et INF.6 (quarante-huitième session) relatifs aux batteries à sodium-ion, qui :

- a) Présentaient le contexte de la technologie des batteries au sodium-ion ;
- b) Expliquaient la différence par rapport à la technologie des batteries au lithium-ion ;
- c) Expliquaient les similitudes qui existent entre une batterie au sodium-ion et un supercondensateur (condensateur électrique à double couche, n° ONU 3499) ;
et
- d) Examinaient les diverses manières de les prendre en compte dans le Règlement type.

2. Ces documents ont démontré que des piles et des batteries basées sur la technologie du sodium-ion mises en court-circuit ou déchargées ne présentaient aucun danger pour les personnes, les biens et l'environnement pendant le transport. Elles pourraient néanmoins être considérées à tort comme dangereuses par les personnes travaillant dans la chaîne de transport.

* Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour la période biennale 2019-2020, approuvé par le Comité à sa neuvième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/108, par. 141, et ST/SG/AC.10/46, par. 14).



Contexte

3. Bien que la proposition présentée dans le document ST/SG/AC.10/C.3/2018/3 ait fait l'objet d'une acceptation de principe, comme indiqué au paragraphe 76 du rapport ST/SG/AC.10/C.3/106, le Sous-Comité a estimé qu'il fallait disposer de davantage de renseignements concernant les batteries au sodium-ion avant que cette proposition puisse être définitivement acceptée, notamment des informations concernant les sujets suivants :

- a) Les dimensions des batteries ;
- b) Leur composition (par exemple la quantité d'électrolyte qu'elles contiennent) et leurs similitudes avec les supercondensateurs au lithium-ion ;
- c) Leur comportement à l'état déchargé (par exemple l'absence totale de risque électrique dans des conditions normales de transport) ;
- d) Les mesures éventuelles à prendre pour éviter un déclenchement accidentel, c'est-à-dire pour s'assurer que la batterie reste en court-circuit pendant le transport ;
- e) Conséquences éventuelles d'une dégradation ou d'une mise hors d'usage.

4. À propos des points a) à e) ci-dessus, le Royaume-Uni aimerait fournir les informations ci-après :

- a) Les dimensions des batteries dépendent de l'usage auquel elles sont destinées. Au Royaume-Uni, il en existe plusieurs modèles dont les tailles varient de 100 mm x 50 mm x 15 mm (dimensions approximatives) jusqu'à des dimensions comparables à celles de grosses batteries de voiture. Les batteries au sodium-ion peuvent avoir les mêmes dimensions que les batteries au lithium-ion, quelles qu'elles soient. Les batteries au sodium-ion ne contiennent pas de sodium-métal mais uniquement du sodium à l'état de sel. Cette particularité n'est pas prise en compte par le système de classification en vigueur.

Le n° ONU 3292 (Accumulateurs au sodium) et la disposition spéciale 239 concernent des batteries qui contiennent du sulfure de sodium et du chlorure de sodium-métal (qui contient lui-même du sodium à l'état métallique) mais ne précisent pas que ce type de batterie présente moins de risques que les batteries au lithium-ion. C'était aussi un peu le cas du n° ONU 3090 (Batteries au lithium) avant que le Sous-Comité décide de reconnaître que les piles et les batteries au lithium-ion diffèrent sensiblement des piles et des batteries au lithium-métal. À l'instar de leurs homologues au lithium, les piles et les batteries au sodium-ion contiennent des sels de sodium, mais PAS de sodium métal.

- b) Le Royaume-Uni reconnaît que les documents précédents n'indiquaient pas assez clairement que les électrolytes et les solvants d'électrolyte contenus dans les batteries au sodium-ion étaient très semblables à ceux contenus dans les supercondensateurs au lithium-ion, c'est-à-dire que les sels étaient respectivement soit du LiPF₆ soit du NaPF₆ et les solvants des carbonates organiques. Il faut préciser cependant que les batteries au sodium-ion présentent deux grands avantages par rapport aux supercondensateurs au lithium-ion du point de vue de la sécurité. En effet, le sel NaPF₆ contenu dans les premières est plus stable que son équivalent dans les batteries au lithium-ion et elles ont un point d'ébullition et un point d'éclair plus élevés en raison de la présence de carbonate de polypropylène utilisé comme solvant. Autrement dit, les batteries au sodium-ion doivent être exposées à des températures plus élevées pour que leur électrolyte entre en ébullition et provoque une émission de gaz. En outre, leur point d'éclair est aussi beaucoup plus élevé.

Cela n'est pas possible dans un supercondensateur au lithium-ion car le carbonate de propylène réagit en présence d'une cathode de graphite lithié.

Kuze et d'autres auteurs rapportent (voir la note de bas de page ci-dessous)¹ que, en combinaison ou associé à une anode en carbone dur, l'électrolyte NaPF₆ au carbonate de polypropylène utilisé dans les batteries au sodium-ion commence à libérer de l'énergie à une température plus élevée de 90 °C par rapport à l'électrolyte LiPF₆ au carbonate d'éthylène et au carbonate de diméthyle utilisé dans les batteries au lithium-ion avec une anode en graphite. Voilà qui prouve à nouveau que dans une batterie au sodium-ion, la décomposition de l'électrolyte commence à une température sensiblement plus élevée que dans une batterie au lithium-ion, ce qui est synonyme d'une plus grande sécurité. Ce surcroît de sécurité est principalement dû aux différences de stabilité entre les batteries au sodium-ion et les supercondensateurs au lithium-ion.

- c) À l'état déchargé, les batteries au sodium-ion ont une tension nulle et ne contiennent aucune énergie électrochimique. Il ne s'agit donc PAS de batteries et elles ne présentent aucun risque électrique. Leur mise en court-circuit garantit que cette absence de toute énergie électrique durera pendant tout le transport.

La différence fondamentale entre les deux types de batteries est que les batteries au sodium-ion peuvent être déchargées complètement, sans nuire à leur fonctionnement. Elles peuvent donc être stockées et transportées à l'état complètement déchargé, et leurs bornes mises en court-circuit le cas échéant. Dans cet état, il n'y a aucun risque qu'elles contiennent une énergie électrochimique.

Le seul risque qui demeure est celui de l'inflammabilité des très petites quantités d'électrolyte qu'elles contiennent, mais ce risque est tout à fait équivalent à celui que posent les supercondensateurs.

- d) Bien qu'il soit préférable de maintenir les batteries en court-circuit pendant le transport, car on a ainsi la preuve que le court-circuit est délibéré, rien ne dit que cela soit plus sûr. Si le court-circuit a été créé correctement entre les électrodes, aucune détérioration de celui-ci NE PEUT provoquer une activation de la batterie, sauf si elle est reliée à un chargeur, chose qui ne saurait arriver de façon accidentelle. Même si en théorie d'infimes courants sont possibles, si le court-circuit est supprimé et que la batterie n'est raccordée à aucun autre dispositif, l'intensité de ces courants sera négligeable.
- e) Cela dépendra largement du type de la détérioration ou du défaut. Étant donné que nous ne parlons ici que des batteries au sodium-ion mises en court-circuit, aucun de production d'énergie électrochimique n'existe et les principaux dangers viendront de l'électrolyte, qui peut effectivement s'échapper d'une batterie endommagée ou défectueuse et présenter un risque d'incendie (d'ailleurs très semblable à celui que présenterait un supercondensateur).

Cependant, ce risque reste nettement moins élevé que dans une batterie au lithium-ion déchargée (note – Une batterie au lithium-ion ne peut être mise en court-circuit avec une tension nulle sans que cela endommage la batterie elle-même). Les batteries au sodium-ion bénéficient du point d'ébullition (242 °C) et du point d'éclair (116 °C) élevés du carbonate de propylène, utilisé comme solvant, qui est le principal élément de leur électrolyte. Dans les batteries au lithium-ion, cela n'est pas possible car le carbonate de propylène réagit en présence de l'anode.

5. La proposition présentée dans le présent document reprend celle présentée dans le document ST/SG/AC.10/C.3/2018/3, à savoir ajouter une disposition spéciale au n° ONU 3292 ACCUMULATEURS AU SODIUM, qui accorderait une dérogation aux

¹ Sumitomo Chemical Co., Ltd. Tsukuba Material Development Laboratory Satoru KUZE Jun-ichi KAGEURA Shingo MATSUMOTO Tetsuri NAKAYAMA Masami MAKIDERA*1 Maiko SAKA Takitaro YAMAGUCHI Taketsugu YAMAMOTO*2 Kenji NAKANE*3 « SUMITOMO KAGAKU », vol. 2013.

batteries au sodium-ion déchargées ou en court-circuit, sous réserve qu'elles remplissent certaines conditions. Le Royaume-Uni espère qu'avec les informations supplémentaires qu'il vient de communiquer, le Sous-Comité trouvera sa proposition acceptable.

Proposition

6. Pour le numéro ONU 3292, ajouter une nouvelle disposition spéciale « XXX » dans la colonne (6) de la Liste des marchandises dangereuses du chapitre 3.2.
7. Ajouter au chapitre 3.3 une nouvelle disposition spéciale « XXX » ainsi conçue :
« XXX Les piles et batteries au sodium-ion présentées au transport en vrac ou montées dans un équipement ne sont pas soumises aux autres dispositions du présent Règlement si elles remplissent les conditions suivantes :
 - a) Il s'agit de piles et batteries transportées en court-circuit ou déchargées ;
 - b) Les piles, les batteries et les équipements qui contiennent des piles et/ou des batteries sont placés dans des emballages qui satisfont aux dispositions générales des paragraphes 4.1.1.1 et 4.1.1.2, les batteries de grande taille pouvant être transportées sur des palettes ou dans des dispositifs de manutention appropriés. ».

Justification

8. La proposition ci-après ne concerne que les piles et batteries au sodium-ion qui sont mises en **court-circuit** ou **déchargées**. La facilité avec laquelle ces batteries peuvent être mises en court-circuit, ce qui minimise les risques durant le transport, indique que c'est sous cette forme que se feront la plupart des envois commerciaux. L'inclusion de cette proposition dans la vingt et unième édition révisée du Règlement type serait opportune pour cette technologie émergente.

Annexe

Informations de base supplémentaires

Points clefs

1. La différence fondamentale entre les batteries au sodium-ion et les batteries au lithium-ion est que les premières peuvent être totalement déchargées sans que cela n'affecte leur fonctionnement.
2. Les batteries au sodium-ion peuvent par conséquent être stockées et transportées complètement déchargées, et leurs bornes mises en court-circuit le cas échéant. Dans cet état, elles ne contiennent aucune énergie électrochimique et on pourrait même dire que ce ne sont plus du tout des batteries.

Points communs et différences entre une batterie au sodium-ion en court-circuit et des supercondensateurs symétriques et asymétriques

3. Nous allons maintenant comparer des batteries au sodium-ion en court-circuit et des supercondensateurs, étant donné que leurs niveaux de sécurité sont très comparables.
4. Du point de vue du transport, le risque électrique présenté par un dispositif de stockage d'énergie est proportionnel à la densité de l'énergie électrique. Dans le tableau ci-dessous, on trouvera une comparaison entre la densité d'énergie électrique des batteries au sodium-ion en court-circuit et celles d'autres dispositifs de stockage de l'énergie.
5. La quantité de chaleur qui peut être produite à l'intérieur d'un boîtier à cause d'un court-circuit accidentel est nettement moindre dans les condensateurs asymétriques que dans d'autres dispositifs à haute énergie, comme les batteries au lithium-ion, et c'est la raison pour laquelle ils peuvent être transportés dans des conditions moins rigoureuses. Un condensateur électrique à double couche, par exemple, peut être mis en court-circuit et transporté avec une tension nulle. Un supercondensateur asymétrique au lithium-ion ne peut être mis en court-circuit, ce qui n'empêche pas que la densité d'énergie électrique qu'il contient est d'un ordre de grandeur bien inférieur à celui d'une batterie au lithium-ion.

Tensions et densités d'énergie électrique de quelques dispositifs de stockage d'énergie :

	<i>Batterie au sodium-ion en court-circuit</i>	<i>Condensateur électrique à double couche en court-circuit</i>	<i>Condensateur électrique à double couche</i>	<i>Supercondensateur asymétrique au lithium-ion</i>	<i>Batterie au lithium-ion</i>
<i>Tension de fonctionnement</i>			2,7-0,4	3,8-2,2	2-2,75
<i>Densité d'énergie électrique Wh/l</i>	0	0	4-15	10-50	150-600

6. La densité d'énergie électrique contenue dans une batterie au sodium-ion en court-circuit est égale à zéro, c'est-à-dire qu'elle est inférieure à celle contenue dans un condensateur symétrique (voir n° ONU 3508). On peut donc dire que, du point de vue du risque électrique, les batteries au sodium-ion en court-circuit sont assimilables à des condensateurs électriques à double couche en court-circuit (n° ONU 3499).