



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

Soixante-quatrième session

Genève, 24 juin-3 juillet 2024

Point 4 f) de l'ordre du jour provisoire

Systèmes de stockage de l'électricité :

Questions diverses

Nouvelle disposition spéciale pour les piles et batteries solides au lithium ionique (ONU 3480 et ONU 3481) qui ne provoquent pas d'emballement thermique

Communication de l'expert du Japon*

I. Introduction

1. À la soixante-troisième session du Sous-Comité, le Japon a présenté le document informel INF.24, qui contenait une proposition de nouvelle disposition spéciale pour les piles et batteries solides au lithium ionique (ONU 3480 et ONU 3481) qui ne provoquent pas d'emballement thermique. Le Sous-Comité a pris note d'un certain nombre de commentaires sur le document informel INF.24 et a décidé que des travaux supplémentaires étaient nécessaires. Le groupe de travail informel a été invité à reprendre la discussion sur ce sujet dans le cadre de l'examen d'une nouvelle méthode de classement fondée sur les dangers.
2. À la réunion suivante du groupe de travail informel, le document informel INF.24 a été présenté et il a été conclu que le Sous-Comité devrait définir la façon de traiter les cas où une pile ne connaît pas d'emballement thermique.
3. Par conséquent, compte tenu des discussions au sein du Sous-Comité et du groupe de travail informel, le Japon propose une nouvelle disposition spéciale pour les piles et batteries solides au lithium ionique qui ne provoquent pas d'emballement thermique.
4. La présente proposition contribue à simplifier les procédures de transport et est liée aux objectifs de développement durable n^{os} 9 (Bâtir une infrastructure résiliente, promouvoir une industrialisation durable qui profite à tous et encourager l'innovation) et 12 (Établir des modes de consommation et de production durables).
5. Le Japon invite le Sous-Comité à réexaminer les informations contenues dans les sections I à IV du document informel INF.24 de la soixante-troisième session (la section V contenant une proposition est remplacée par la proposition actualisée ci-après).

* A/78/6 (Sect. 20), tableau 20.5.



II. Examen

6. À la soixante-troisième session du Sous-comité, les experts ont principalement formulé six observations au sujet du document informel INF.24.

7. En ce qui concerne l'affirmation selon laquelle on devrait prévoir un essai de contrôle non seulement pour la chaleur mais aussi pour la chaleur accompagnée de vibrations, il convient de noter que la vibration est un facteur déclencheur qui peut provoquer un court-circuit interne, mais même si cela se produit, la pile ne fera que s'échauffer et il suffit donc de vérifier qu'elle reste stable à des températures élevées.

8. En ce qui concerne l'observation selon laquelle les piles lithium-fer-phosphate (LFP) devraient également être mises à l'épreuve dans les mêmes conditions, le groupe de travail informel a procédé à des essais sur des piles LFP dans des conditions presque identiques à celles prévues dans le document informel INF.24 et l'apparition d'un emballement thermique a été confirmée.

9. En ce qui concerne l'observation selon laquelle il est difficile de définir les piles concernées par la proposition parce qu'il existe des piles dont la nature est ambiguë, telles que les piles semi-solides au lithium ionique, il convient de noter que l'électrolyte des piles visées est défini comme étant composé uniquement de matériaux inorganiques à l'état solide, et que le point de fusion ou de sublimation des matériaux de la pile ne doit pas être inférieur à 250 °C, de sorte que seules les piles au lithium ionique à l'état complètement solide sont concernées.

10. En ce qui concerne le risque d'apparition de dendrites dans les piles solides au lithium ionique, ce risque est élevé lorsque l'électrode de la pile est en lithium métal mais il est très faible dans le cas des piles solides au lithium ionique puisque leur électrode n'est pas en lithium métal, de sorte qu'un court-circuit interne dû à une dendrite est également improbable. En outre, même si un court-circuit interne se produit dans une pile de ce type, il ne provoquera pas de propagation, comme il est expliqué aux paragraphes 19 et 20 du document informel INF.24.

11. En ce qui concerne le fondement du critère selon lequel le point de fusion ou de sublimation ne doit pas être inférieur à 250 °C, après avoir mis dans la balance la stabilité à haute température d'une part, et la sélectivité et la disponibilité des matériaux d'autre part, les auteurs du présent document ont conclu que ce critère était approprié. Toutefois, étant donné que l'épreuve de propagation mise au point par le groupe de travail informel exige que la pile atteigne une température de 350 °C, il ne faut pas qu'une telle température provoque la fusion des électrolytes solides ayant une fonction d'isolation ou la fusion de l'enveloppe, qui pourrait entraîner la libération du contenu. C'est pourquoi le point de fusion ou de sublimation des électrolytes solides inorganiques et des matériaux de l'enveloppe, entre autres, ne devrait pas être inférieur à 350 °C.

12. En ce qui concerne la question de savoir si ces caractéristiques sont conservées lorsque la capacité des piles augmente, aucun emballement thermique n'a été constaté, même lors d'essais avec une capacité multipliée par 25, comme le montre la figure 16. On considère que ce résultat est dû au fait que le point de fusion ou de sublimation de l'électrolyte solide inorganique est supérieur ou égal à 350 °C. Par conséquent, même les piles de grande capacité utilisant un électrolyte solide inorganique dont le point de fusion ou de sublimation n'est pas inférieur à 350 °C présenteront des caractéristiques similaires.

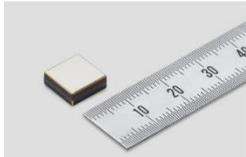
III. Données d'épreuve complémentaires¹

13. Une épreuve de chauffage à haute température a été réalisée avec une pile dont la capacité est 25 fois supérieure à celle de la pile du type A visée dans le document informel

¹ L'auteur de l'étude a donné l'autorisation d'utiliser les informations contenues dans cette section afin de faciliter les débats de la soixante-quatrième session du Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses. Pour les autorisations de reproduction et toute autre question, prière d'écrire à l'adresse suivante : inose@baj.or.jp.

INF.24. Les caractéristiques de la pile mise à l'épreuve sont indiquées dans le tableau 3. La capacité et la forme de la pile mise à l'épreuve sont différentes de celles d'une pile du type A, mais les matériaux de l'électrode positive, de l'électrode négative et de l'électrolyte ainsi que la tension de la pile sont identiques.

Tableau 3 : Caractéristiques d'une pile solide au lithium ionique de grande capacité

	Type D	Type A (reproduit)
Capacité nominale (mAh)	200	8
Tension nominale (V)	2,3	Identique
Dimensions de la pile (mm)	ϕ 22,7/27,3	10,5/10,5/4,0
Poids de la pile (g)	22	1,2
Type d'électrode positive	Oxyde de lithium et de cobalt	Identique
Type d'électrode négative	Oxyde de lithium et de titane	Identique
Type d'électrolyte	Électrolyte solide à base de sulfure	Identique
Aspect		

14. La figure 15 illustre la configuration de l'épreuve de chauffage à haute température pour une pile du type D. Cette épreuve est similaire à l'épreuve de propagation mise au point par le groupe de travail informel. La pile pleinement chargée a été chauffée à 400 °C. La courbe de transition de température de la pile est illustrée à la figure 16.

Figure 15 : Type D, aperçu de l'épreuve de chauffage à haute température, semblable au protocole de l'épreuve de classement en fonction du danger

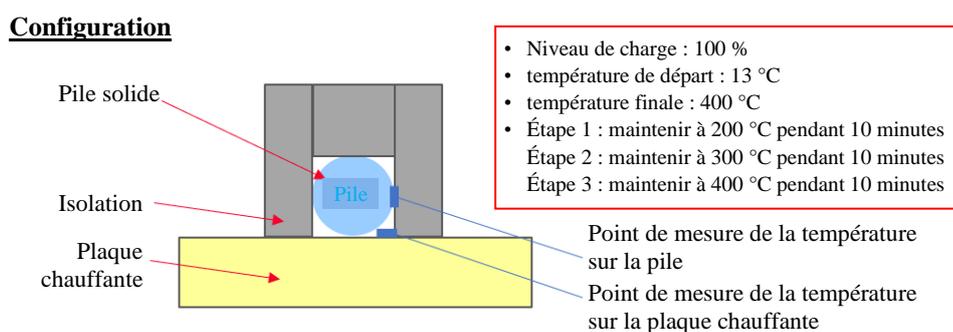
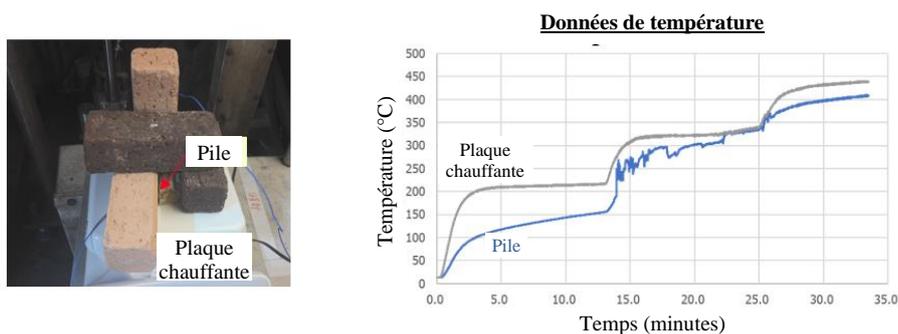


Figure 16 : Type D, résultats de l'épreuve de chauffage à haute température (pas d'augmentation rapide de la température)



15. Comme le montrent les données de température de la figure 16, on ne constate aucun auto-échauffement au-dessus de la température ambiante ni aucun signe d'emballage thermique. Ce comportement est identique à celui des autres piles visées par le document informel INF.24. La température de la cellule n'a pas tendance à augmenter rapidement, même si la capacité augmente.

IV. Conclusion

16. En ce qui concerne les conditions, les points suivants sont modifiés par rapport à la proposition qui figure dans le document informel INF.24. À l'alinéa b) i), le point de fusion ou de sublimation de l'électrolyte et des matériaux de l'enveloppe passe de 250 à 350 °C. En outre, étant donné que la disposition spéciale proposée s'applique aux Nos ONU 3480 et 3481, la possibilité que la pile contienne du lithium métal est exclue. C'est pourquoi l'alinéa b) iii) est supprimé. Malgré cela, la stabilité à haute température peut être assurée en respectant la condition prévue à l'alinéa b) i).

V. Proposition

17. Compte tenu de ce qui précède, il est proposé d'ajouter dans la section 3.3 du Règlement type une nouvelle disposition spéciale applicable aux Nos ONU 3480 et 3481 afin d'exclure du champ d'application les piles et batteries au lithium ionique qui remplissent les conditions suivantes (les ajouts apportés au projet de disposition spéciale proposé dans le document informel INF.24 figurent en caractères soulignés, les suppressions en caractères ~~biffés~~) :

« XXX : Les piles et batteries présentées au transport ne sont pas soumises aux autres dispositions du présent Règlement si elles satisfont aux conditions énoncées ci-après :

- a) Les piles et batteries sont conformes aux dispositions du 2.9.4 a), e) et g) ;
- b) Les piles et piles-éléments satisfont aux conditions suivantes ~~(i)-(iii)~~ :
 - i) Le point de fusion ou de sublimation ~~des matériaux de l'électrolyte et des matériaux l'enveloppe~~ des piles et piles-éléments n'est pas inférieur à 350 °C et celui des autres matériaux n'est pas inférieur à 250 °C ; et
 - ii) Seul un solide inorganique est utilisé comme électrolyte ; ~~et~~
 - iii) ~~Les piles ou piles-éléments ne sont pas constituées de lithium métal ou de matériaux combustibles ;~~

~~{~~(c) Les piles ou piles-éléments ne provoquent pas d'emballage thermique, de rupture, de fragmentation ou d'inflammation lors de l'épreuve de propagation prévue au ~~xx.x.x.x~~ [38.3.6.1.2] du *Manuel d'épreuves et de critères* ; ~~}~~ et

d) Les piles et batteries sont protégées contre les courts-circuits. Lorsque les piles et batteries sont montées dans un équipement, celui-ci doit être pourvu de moyens efficaces pour empêcher leur fonctionnement accidentel. Ces prescriptions ne s'appliquent pas aux dispositifs intentionnellement actifs pendant le transport qui ne sont pas susceptibles de générer un dégagement dangereux de chaleur. ».