



**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

Trente-septième session

Genève, 21-30 juin 2010

Point 3 de l'ordre du jour provisoire

Inscription, classement et emballage

**Accumulateurs au sodium: amendement à la disposition
spéciale 239**

Communication de l'expert des États-Unis d'Amérique¹

Rappel des faits

1. Le Règlement type autorise actuellement le transport des accumulateurs et des éléments d'accumulateur au sodium sous la désignation «Accumulateurs au sodium ou éléments d'accumulateur au sodium» (n° ONU 3292). La disposition spéciale 239 s'applique et limite les types de marchandises dangereuses, qui peuvent être contenues dans de tels accumulateurs, au sodium, au soufre et aux polysulfures.
2. Ces dernières années, toutefois, d'autres compositions chimiques sont apparues pour ces accumulateurs au sodium. Leur utilisation s'est répandue et leur transport est devenu courant. Pour certains accumulateurs sodium-chlorure métallique, par exemple, on emploie le tétrachlorure d'aluminium et de sodium en tant qu'électrolyte secondaire (voir annexe).
3. Si on les compare aux accumulateurs sodium-soufre, les accumulateurs sodium-chlorure métallique ne présentent pas de risques supplémentaires pendant le transport. En outre, les composants actifs sont placés dans des enceintes en acier hermétiquement scellées, comme le prescrit la disposition spéciale 239. Il est donc proposé de réviser la première phrase de ladite disposition spéciale de manière à tenir compte des composés du sodium employés dans les accumulateurs au sodium.

¹ Conformément au programme de travail du Sous-Comité pour 2009-2010, adopté par le Comité à sa quatrième session (voir ST/SG/AC.10/C.3/68, par. 118 d) et ST/SG/AC.10/36, par. 14).

Proposition

4. Modifier comme suit la disposition spéciale 239:

«239 Les accumulateurs ou éléments d'accumulateurs ne doivent contenir aucune matière dangereuse autre que le sodium, le soufre et/ou des polysulfures, **le sodium, le soufre et/ou des composés du sodium (par exemple les polysulfures de sodium, le tétrachlorure d'aluminium et de sodium, etc.)**. Ces accumulateurs ou éléments ne doivent pas être présentés au transport à une température telle que le sodium élémentaire qu'ils contiennent puisse se trouver à l'état liquide, à moins d'une autorisation de l'autorité compétente et selon les conditions qu'elle aura prescrites.

Les éléments doivent être composés de bacs métalliques hermétiquement scellés, renfermant totalement les matières dangereuses, construits et clos de manière à empêcher toute fuite de ces matières dans des conditions normales de transport.

Les accumulateurs doivent être composés d'éléments assujettis et entièrement renfermés à l'intérieur d'un bac métallique construit et clos de manière à empêcher toute fuite de matières dangereuses dans des conditions normales de transport.

Sauf pour le transport aérien, les accumulateurs montés sur des véhicules (n° ONU 3171) ne sont pas soumis au présent Règlement.».

Annexe

[Anglais seulement]

Additional information on Sodium Metal Chloride Batteries

1. The chemistry of a sodium metal chloride battery using sodium tetrachloroaluminate secondary electrolyte is detailed in the write-up below. Information is presented to demonstrate that this battery technology attains the same level of safety as the sodium sulphur battery technology.

2. **The Sodium Sulphur Cell** behaves as follows: The sodium sulphur cell, when first built is in the fully **charged** state. This means that the negative electrode compartment is full of sodium and the positive compartment is full of sulphur. At room temperature (25°C) all components of the cell are solid. As the cell is heated, the sodium (98°C), and then the sulphur (114°C) melt. At this point the cell begins to exhibit a voltage across the terminals. The sodium sulphur cell cannot be practically used, however, until a temperature of at least 250°C is obtained, at which point the cell can be discharged. In this process, sodium is transferred electrochemically through the **solid** beta alumina and reacts with the sulphur to produce sodium polysulphide.

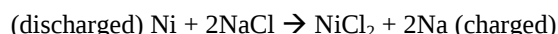
(charged) $2\text{Na} + \text{xS} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_\text{x}$ (discharged) where x usually varies between 3 and 5

3. When fully discharged, the negative compartment contains only a small amount of sodium and the positive electrode comprises mainly sodium trisulphide (Na_2S_3).

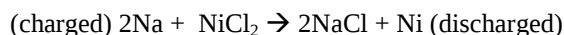
4. For **the Sodium Metal Chloride Cell**, the mechanical construction is very similar to the sodium sulphur cell, but the chemistry differs. The sodium metal chloride cell behaves as follows: A newly built cell begins in the fully **discharged** state, in contrast with the initially charged sodium sulphur cell. This means that the negative electrode compartment is completely empty of elemental sodium and the positive compartment is full of a non-flammable intimate mixture of a metal powder, sodium chloride (table salt) and sodium tetrachloroaluminate (see below). At room temperature (25°C) all components of the cell are solid. As the sodium metal chloride cell is heated, the sodium tetrachloroaluminate melts at 156°C but the remaining components remain solid. At this point there is still no sustainable voltage on the cell terminals. The sodium metal chloride cell cannot be practically used, however, until a temperature of at least 250°C is obtained, at which point the cell can be charged. In this process, the metal and sodium chloride are converted into metal chloride and elemental sodium and the sodium is transferred electrochemically through the solid beta alumina electrolyte to fill the negative electrode compartment. When fully charged, the negative compartment is partially full of sodium and the positive electrode comprises mainly metal chloride.



5. Where M is the metal concerned and x may vary depending upon the metal concerned. For example, to use the metal nickel, the equation would be:



6. Discharge reverses this process, sodium passing back through the beta alumina into the positive compartment, reacting with the metal chloride to reform sodium chloride and metal, whilst leaving the negative compartment nearly, but not completely, empty. From this point onwards there will always be a small amount of elemental sodium present, even in the discharged state.



7. It should be noted that, at all times, both compartments are completely sealed from each other and from the outside world.
8. Electrochemically, the two systems are similar in that they rely on the ability of the solid sodium beta alumina (a ceramic like material) to conduct sodium ions in both directions when heated above about 250°C, whilst remaining an electronic insulator, thus making the perfect electrolyte.
9. One difference between sodium sulphur and sodium metal chloride cells, is the presence, in the positive electrode, of the substance sodium tetrachloroaluminate. This acts as a secondary electrolyte for the following reason. Whilst, at operating temperature (250°C or above), both sodium and sulphur/sodium polysulphides are liquid in the sodium sulphur cell, only the sodium is molten at similar temperatures in the sodium metal chloride cell. It is necessary, therefore, to have a substance which is liquid to enable the sodium ions more easily to travel between the beta alumina surface and the active positive electrode materials. This substance takes no other part in the cell reaction but is vital for the action of the cell.

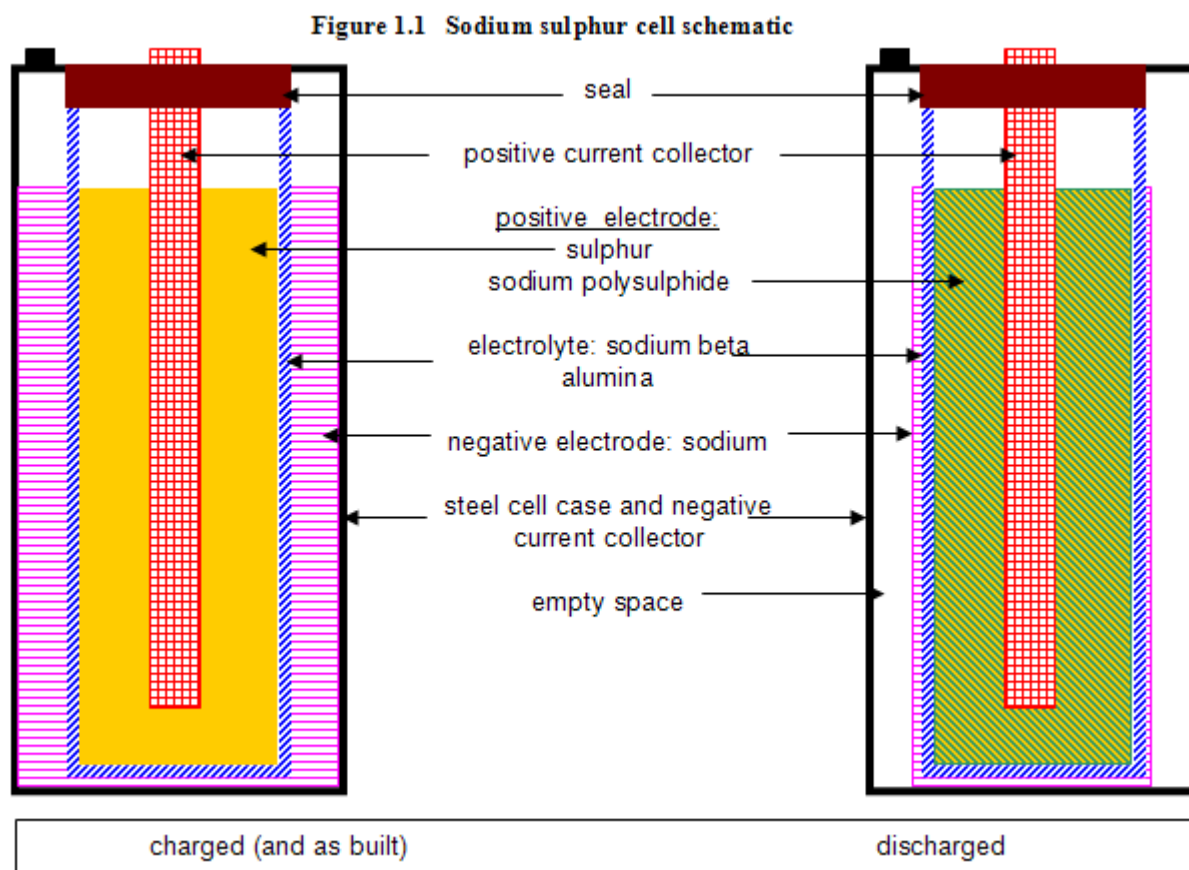


Figure 1.2 Sodium metal chloride cell schematic (differences highlighted in blue)

