

Devoir 7 à rendre le lundi 25 mars 2024

Centrale PSI, 2023

Utilisation des batteries Li-ion

Ce sujet aborde quelques éléments liés à l'utilisation des batteries lithium-ion. À partir d'une première étude chimique et thermodynamique sur un accumulateur en fonctionnement, on s'intéresse à la diffusion thermique dans une batterie composée d'un ensemble d'accumulateurs. Enfin, une dernière partie aborde l'utilisation de panneaux solaires comme source d'énergie. Les trois parties sont largement indépendantes.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

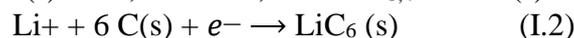
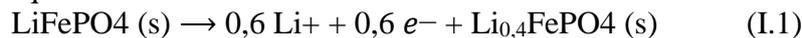
Un formulaire et certaines valeurs numériques sont regroupés en fin d'énoncé.

I Étude d'un accumulateur Li-ion

Figure 1 Accumulateur Li-ion de type 18650

I.A – Accumulateur lithium fer phosphate

Les batteries Li-ion LiFePO₄/C ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb. Elles sont actuellement utilisées dans les voitures électriques et les smartphones. Un accumulateur est constitué d'une électrode en lithium fer phosphate (LiFePO₄) et d'une électrode de graphite (C). En fonctionnement, l'électrode LiFePO₄ ne peut pas être complètement dé-lithiée et la quantité de matière en ions Li⁺ effectivement extraite est de seulement 0,6 mol. On considère que les deux demi-équations suivantes modélisent les réactions qui se déroulent aux électrodes :



Q 1. Identifier, en justifiant, la réaction se déroulant à l'anode et celle à la cathode.

Q 2. Écrire l'équation bilan de la pile en fonctionnement.

Q 3. En utilisant une approche électrochimique, proposer une estimation de la masse d'un accumulateur 18650 de capacité spécifique 2600 mA·h.

Q 4. La masse d'un tel accumulateur est mesurée à $m = 45,5$ g. Proposer une explication de la différence avec la masse obtenue à la question précédente.

I.B – Courbe galvanostatique

Des courbes densité de courant-potentiel, comme celle simplifiée proposée en figure 2, permettent de mieux connaître les limites de l'électrode employée. Le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) dont le domaine d'inertie électrochimique est compris entre les potentiels $EEPC,1 = -3,0$ V et $EEPC,2 = 2,1$ V. Par convention, l'abscisse des courbes densité de courant-potentiel utilisant le lithium est le potentiel évalué par rapport au potentiel standard du couple Li⁺/Li(s).

Q 5. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer une courbe courant-potentiel.

Q 6. Attribuer à la portion (a) de la courbe la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire en s'appuyant notamment sur les données numériques.

La diminution de courant sur la portion (b) est attribuée à un phénomène de passivation à la surface de

l'électrode accompagné d'une transition de phase.

Q 7. Proposer une explication de l'augmentation brutale de la densité de courant sur la portion (c) de la courbe.

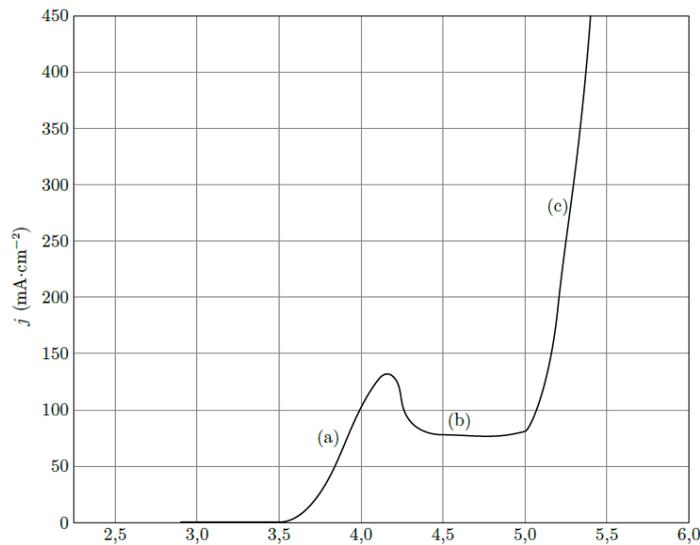


Figure 2 Courbe densité de courant-potentiel simplifiée d'une électrode de LiFePO4(s), le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) contenant des ions Li+ à 1 mol·L⁻¹

Q 8. Tracer l'allure de la branche de réduction du couple Li+/LiC₆(s) pour une électrode en graphite plongeant dans de l'EPC avec une concentration en ions Li+ de C₀ = 4,0 mol·L⁻¹. On supposera que le couple considéré correspond à un système rapide. Justifier l'intérêt d'utiliser des concentrations élevées.

I.C – Échauffement d'un accumulateur

I.C.1) Thermodynamique physique

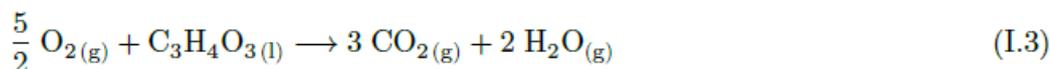
Depuis l'utilisation de ces batteries Li-ion, plusieurs cas d'explosion ont été recensés que ce soit pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les véhicules. Des courts-circuits au sein de l'accumulateur ont souvent été incriminés. En 2011, des chercheurs Taïwanais ont montré que lorsque la température dépasse 100 °C, les accumulateurs Li-ion peuvent exploser et induire localement une élévation de température de 900 °C.

Q 9. Estimer le temps de décharge d'une batterie Li-ion mise en court-circuit dont la résistance interne est $r = 7,7 \text{ m}\Omega$, la tension à vide $U = 3,7 \text{ V}$ et la capacité spécifique 2600 mA·h.

Q 10. Déterminer s'il est possible qu'un court-circuit puisse être responsable d'une telle élévation de température.

I.C.2) Influence de l'électrolyte

Ces chercheurs ont constaté que l'explosion d'une batterie Li-ion peut survenir même pour un accumulateur déchargé. Parmi les réactions intervenant dans les explosions de batteries Li-ion, la combustion de l'acide pyruvique (C₃H₄O₃(l)), utilisé comme électrolyte, joue un rôle important dans l'élévation de température. Sa réaction de combustion est modélisée par l'équation

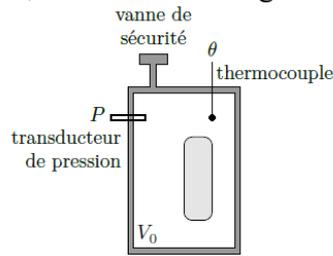


Q 11. Justifier que l'enthalpie standard de formation de O₂(g) est nulle.

Q 12. Déterminer l'enthalpie standard de réaction à 298 K. Commenter son signe.

Afin d'évaluer les risques lors d'une surchauffe d'une batterie Li-ion, un accumulateur de type 18650 initialement à la température $T_i = 298 \text{ K}$ sous une pression $P_i = 1,0 \text{ bar}$ est placé dans un calorimètre en acier fermé hermétiquement de volume $V_0 = 150 \text{ mL}$ (figure 3). Le système est équipé d'une mesure en temps réel

de la température et de la pression malgré l'explosion. Cette batterie est chauffée progressivement jusqu'à $\theta_0 = 129^\circ\text{C}$, température à partir de laquelle l'explosion de la batterie commence. Dans toute l'étude, on suppose que la capacité thermique du calorimètre est négligeable et que le volume occupé par la batterie est négligeable devant l'espace libre disponible. En outre, on considère les gaz comme parfaits



Q 13. Déterminer, compte tenu de l'évolution de la température observée (figure 4), si le calorimètre est parfaitement calorifugé.

Q 14. En estimant le temps caractéristique de retour à la température ambiante, justifier que la transformation du contenu du calorimètre liée à l'explosion peut être assimilée à une transformation adiabatique.

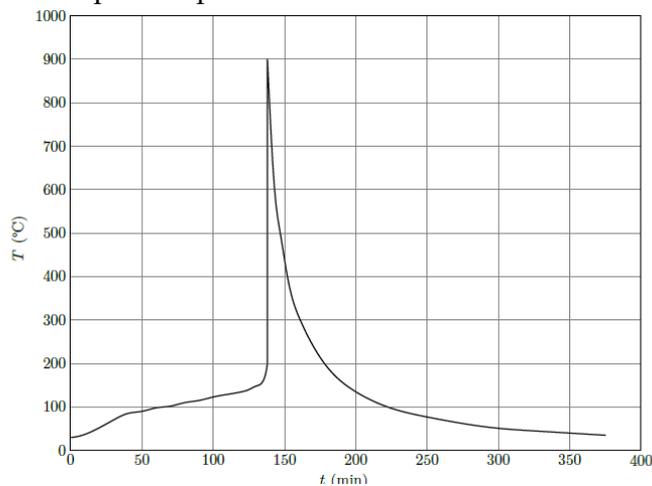


Figure 4 Profil de température d'une batterie chauffée dans un calorimètre, d'après Can-Yong Jhu *et al*, Journal of Hazardous Materials, 2011

On suppose notamment que

- la contribution des gaz enfermés dans l'enceinte est négligeable en termes de bilan thermique ;
- l'énergie libérée lors de l'explosion correspond en bonne approximation à l'échange thermique isotherme à pression constante associé à la réaction (I.3) ;
- le dioxygène nécessaire à la réaction (I.3) est fourni en quantité juste suffisante par une décomposition interne de l'accumulateur.

Q 15. En utilisant la figure 4, estimer la quantité de matière d'acide pyruvique mise en jeu lors de l'explosion.

Q 16. Déterminer la quantité de matière d'acide pyruvique $n\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, lim conduisant à la pression $p_{\text{lim}} = 75\text{bar}$ dans le calorimètre.

Q 17. Sachant que le calorimètre utilisé peut résister à une pression de 75 bar, conclure quant à l'intérêt d'un des éléments constitutifs du calorimètre schématisé sur la figure 3.

I.D – Emballage thermique

On suppose que la réaction de combustion de l'électrolyte (I.3) suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'acide pyruvique $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$. On considère que les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques dans un volume V constant. On note $\alpha_{\text{diss}}(t)$ le taux d'avancement de la réaction comme rapport de la quantité de matière en acide pyruvique consommé par la quantité de matière initiale, notée n_0 .

Q 18. Exprimer la loi de vitesse donnant la vitesse de disparition de l'acide pyruvique en fonction de $\alpha_{\text{diss}}(t)$, n_0 , V et la constante de vitesse k .

Q 19. Rappeler la loi d'Arrhénius. Préciser l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

Q 20. On considère une batterie de capacité thermique C , siège de la réaction (I.3) de combustion de l'électrolyte.

On décompose la transformation adiabatique entre t et $t+dt$ en une transformation chimique à température et pression constantes puis un échauffement isobare de la batterie. Exprimer la variation d'enthalpie lors de ces deux transformations infinitésimales. Montrer que l'évolution de température vérifie

$$\frac{dT}{dt} = \beta(1 - \alpha_{\text{diss}}) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où β est une constante positive à exprimer en fonction des constantes et données du problème.

Q 21. Au regard de l'équation différentielle ci-dessus, justifier le terme d'*emballement thermique* lorsque l'avancement de la réaction est faible ($\alpha_{\text{diss}} \ll 1$).

Le dispositif expérimental décrit figure 3 permet de relever la température en fonction du temps notamment pour $\alpha_{\text{diss}}(t) \ll 1$. La figure 5 donne une représentation de $\ln dT/dt$ en fonction de $1/T$.

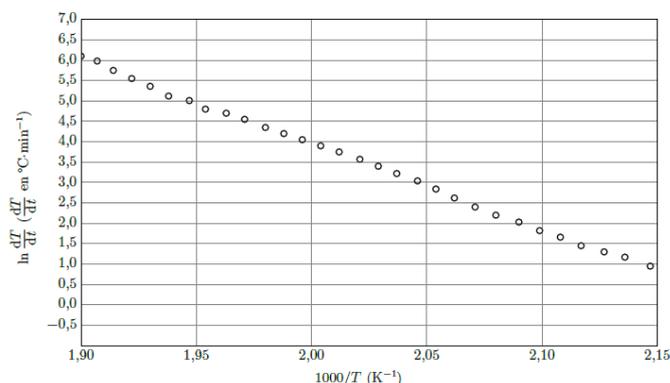


Figure 5 Tracé de $\ln(dT/dt)$ en fonction de $1000/T$ pour une batterie Li-ion déchargée pendant son explosion, d'après Can-Yong Jhu *et al*, Journal of Hazardous Materials, 2011

Q 22. En supposant que le modèle isobare reste valide, calculer l'énergie d'activation à l'aide de la courbe de la figure 5.

Grandeurs générales

— Masses molaires

	Li	Fe	P	C	O	H
M (g·mol ⁻¹)	6,9	55,8	31,0	12,0	16,0	1,0

— Potentiels standards

	Li ⁺ /Li(s)	Li ⁺ /LiFePO ₄ (s)	Li ⁺ /LiC ₆ (s)
E° (V)	-3,0	0,6	-2,9

— Enthalpies standard de formation à 298 K

	C ₃ H ₄ O ₃ (l)	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	-1165,30	-393,5	-241,8

— Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4$ C·mol⁻¹

— Constante universelle des gaz parfaits : $R = 8,31$ J·K⁻¹·mol⁻¹

— Dans les conditions usuelles de température et de pression, $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,059$ V