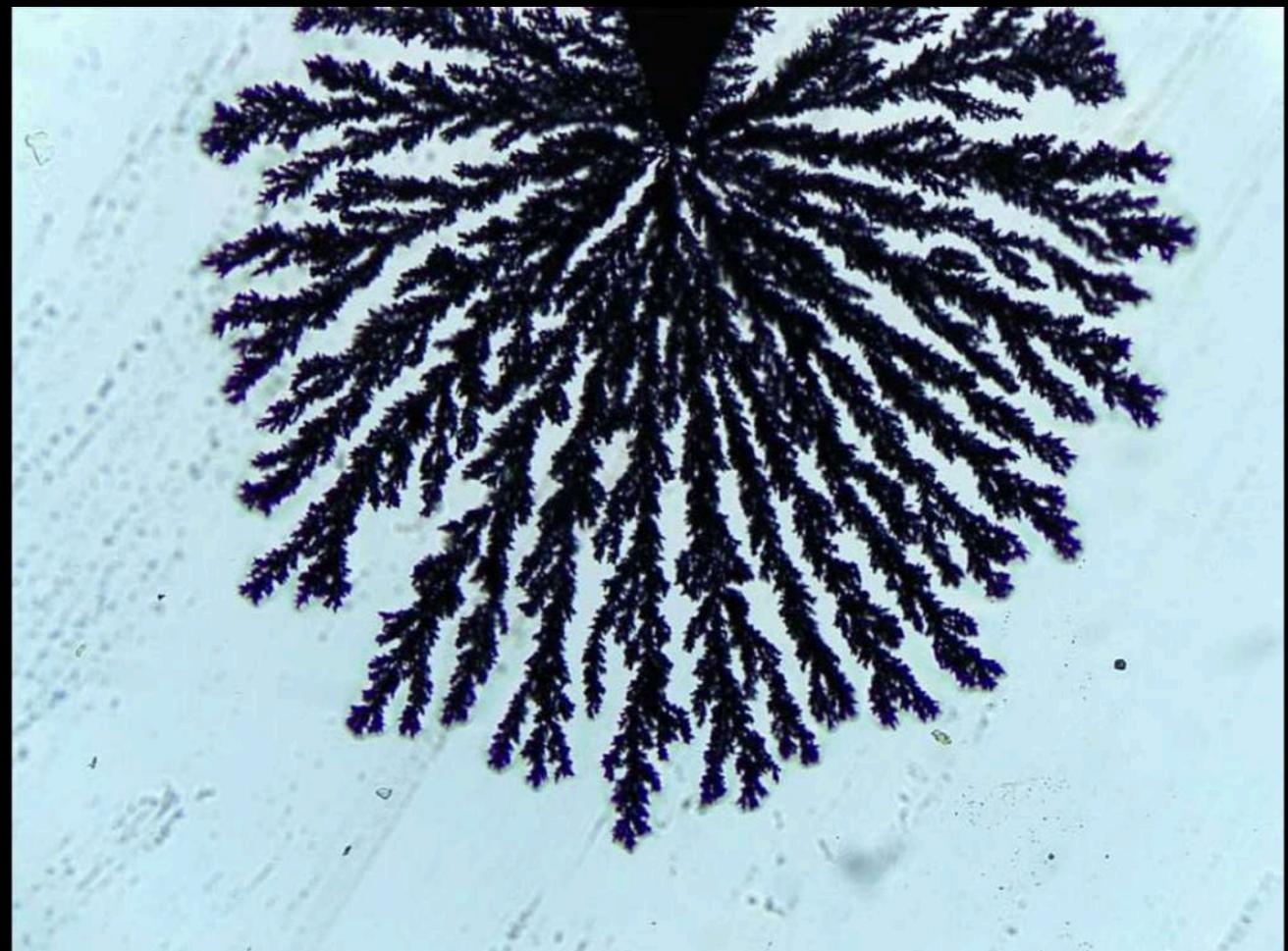


# Le contrôle de la croissance dendritique :

Un enjeu majeur pour le développement des batteries au lithium

*Thème : enjeux sociétaux*

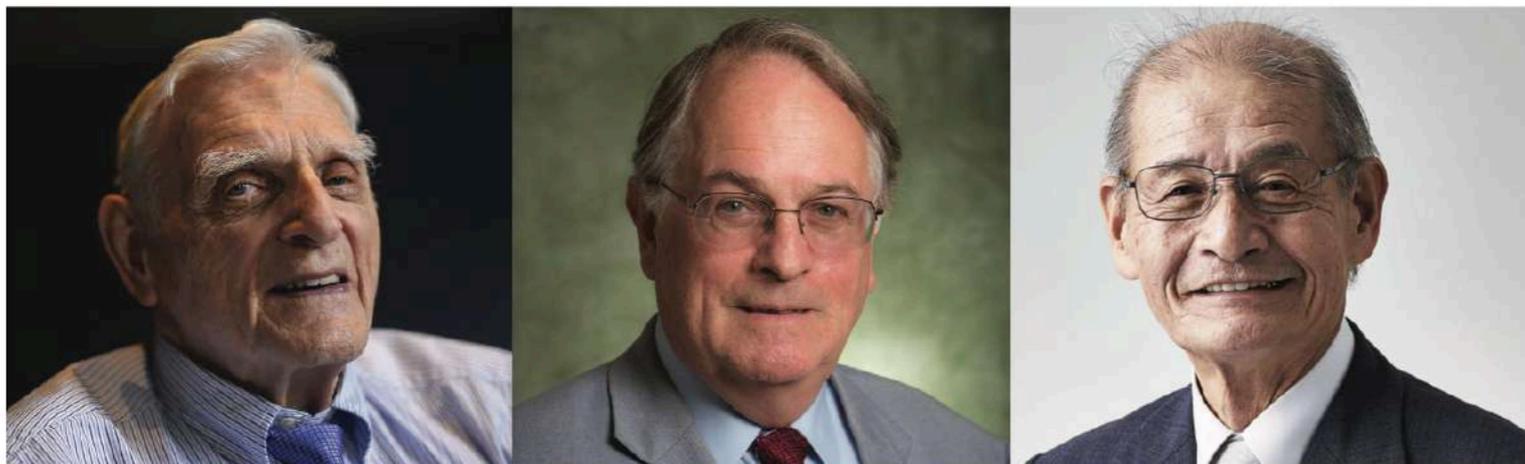


# Un enjeu sociétal



Source : <https://www.foxnews.com>

# Un enjeu sociétal



John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino

## Critères d'un bon accumulateur :

- **quantité d'électricité échangée**  
➔ *matériaux légers et de petite taille*
- **force électromotrice élevée**  
➔ *matériaux fortement oxydants ou réducteurs*

## Principe d'un accumulateur :

Stocker de l'énergie de manière **réversible** en utilisant les propriétés d'oxydoréduction d'un **oxydant** et d'un **réducteur**

## Enjeux énergétiques



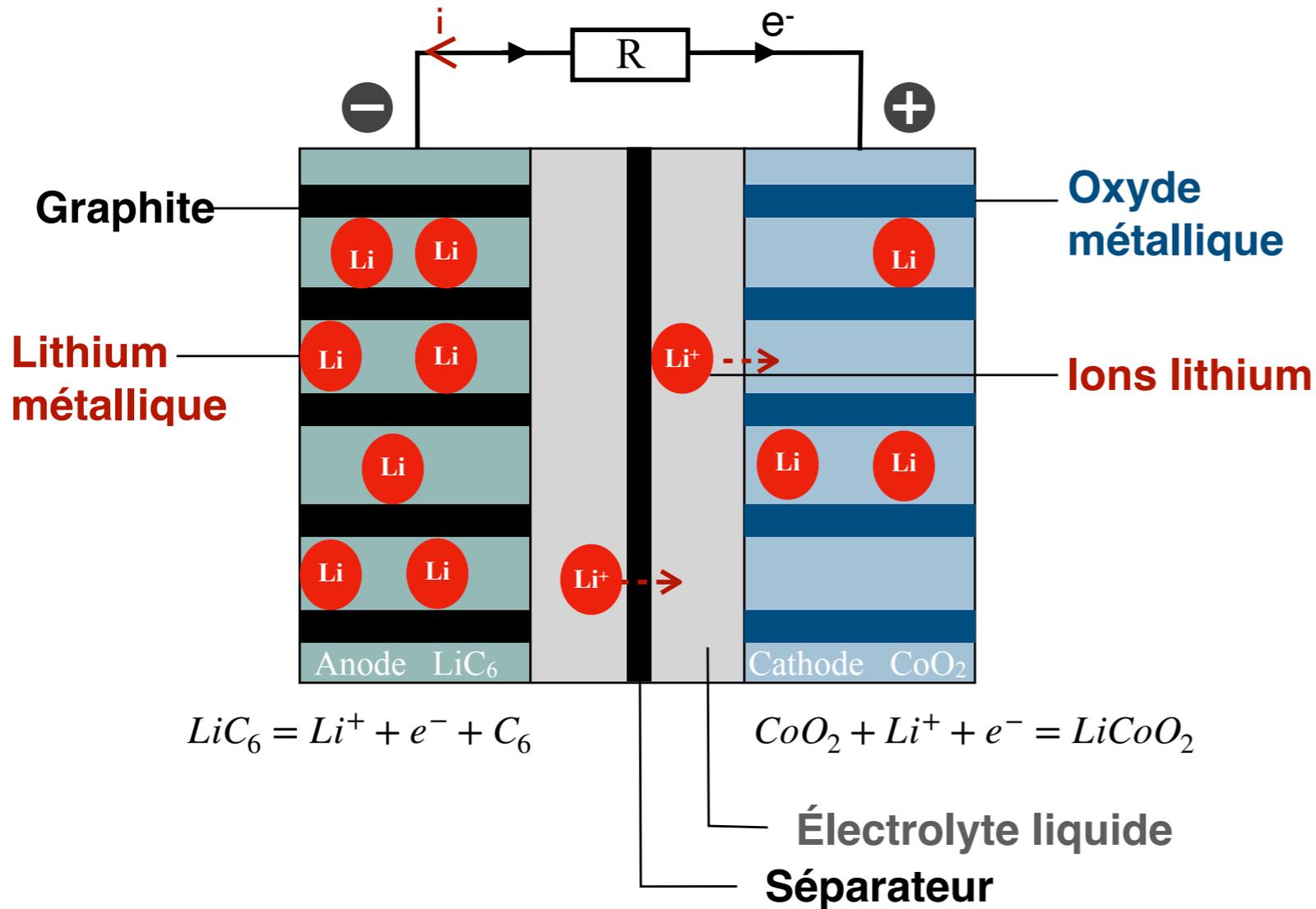
## Enjeux écologiques



## Potentiel des batteries lithium-ion :

- lithium **léger** et de **petite taille** ( $Z = 3$ )
- alcalin le plus **réducteur**  
 $E^o = -3,05 \text{ V}$

# Présentation des batteries lithium-ion



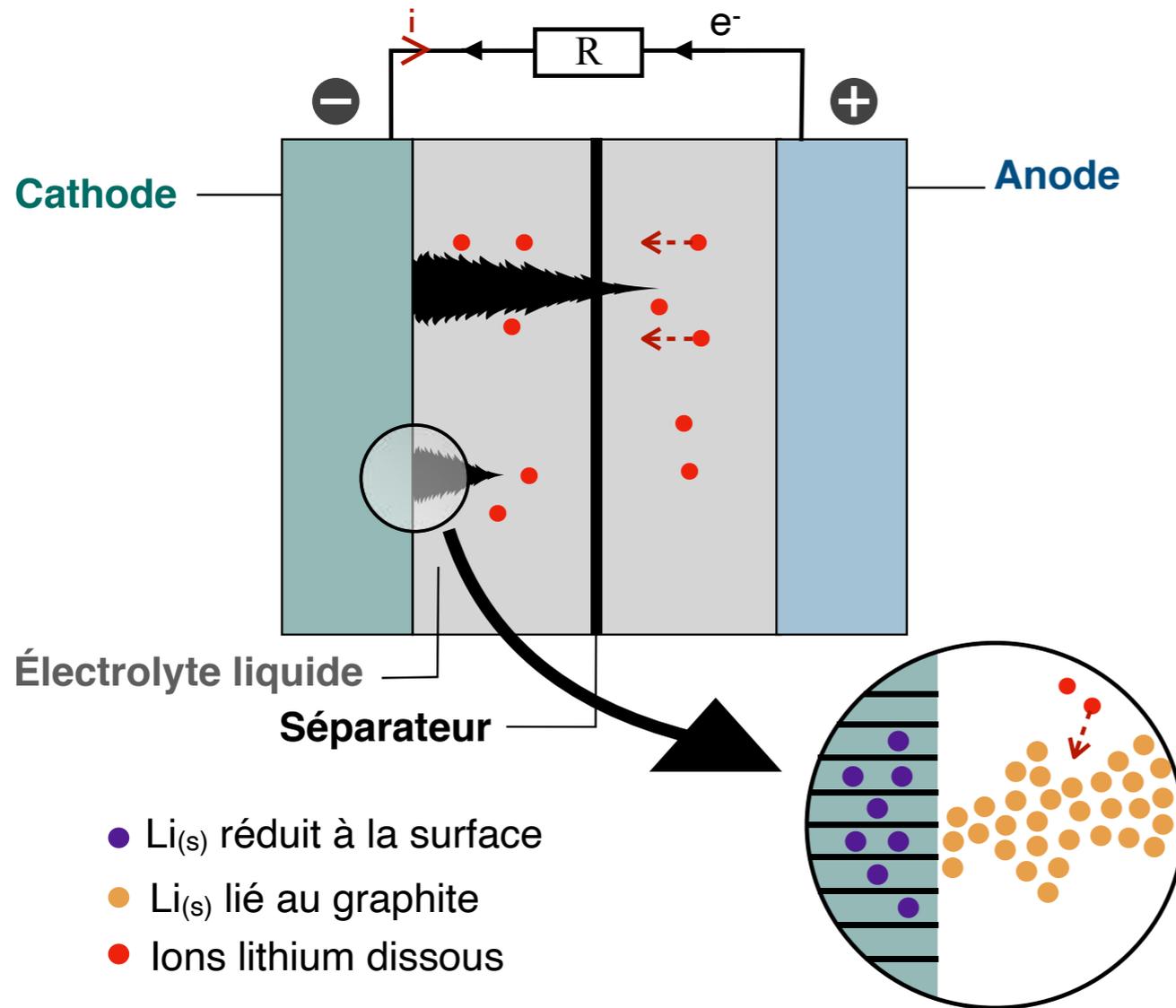
➤ Réaction d'oxydoréduction **réversible** entre deux électrodes lithiées

➤ **Séparateur** perméable aux ions

➤ **Électrolyte liquide** organique

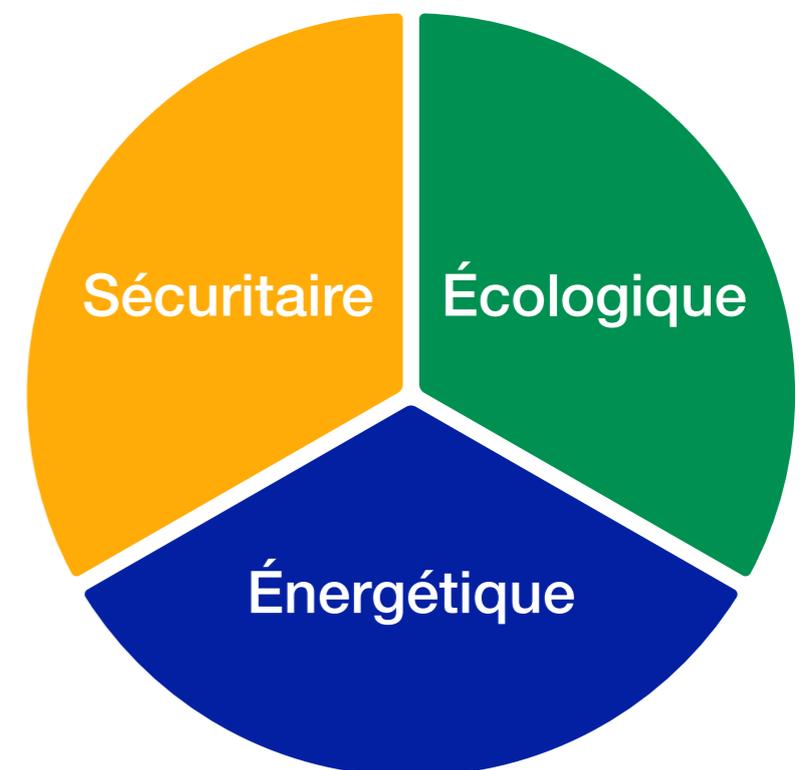
Figure 1 - Décharge d'une batterie lithium-ion

# Un problème majeur : la formation de dendrites



- ➔ Menace de **court-circuits**
- ➔ Impacts sur la **sécurité**, les **performances** et la **durée de vie**

Triple enjeu :



**Figure 2** - Formation des dendrites dans une batterie lithium-ion lors de la charge

# Objectifs du TIPE

## Problématique :

- Dans quelle mesure peut-on étudier les facteurs d'influence de la croissance dendritique dans les batteries lithium-ion à l'aide de l'étude de dendrites de cuivre ?
- Quelles conclusions peut-on tirer de cette modélisation afin d'améliorer les performances des batteries lithium-ion ?

**I. Modélisation de la batterie lithium-ion**

**II. Étude de la croissance dendritique**

**III. Influence de la nature de l'électrolyte**

# I. Modélisation de la batterie lithium-ion

# La réactivité du lithium

## ▶ Réactif

• Avec l'eau :

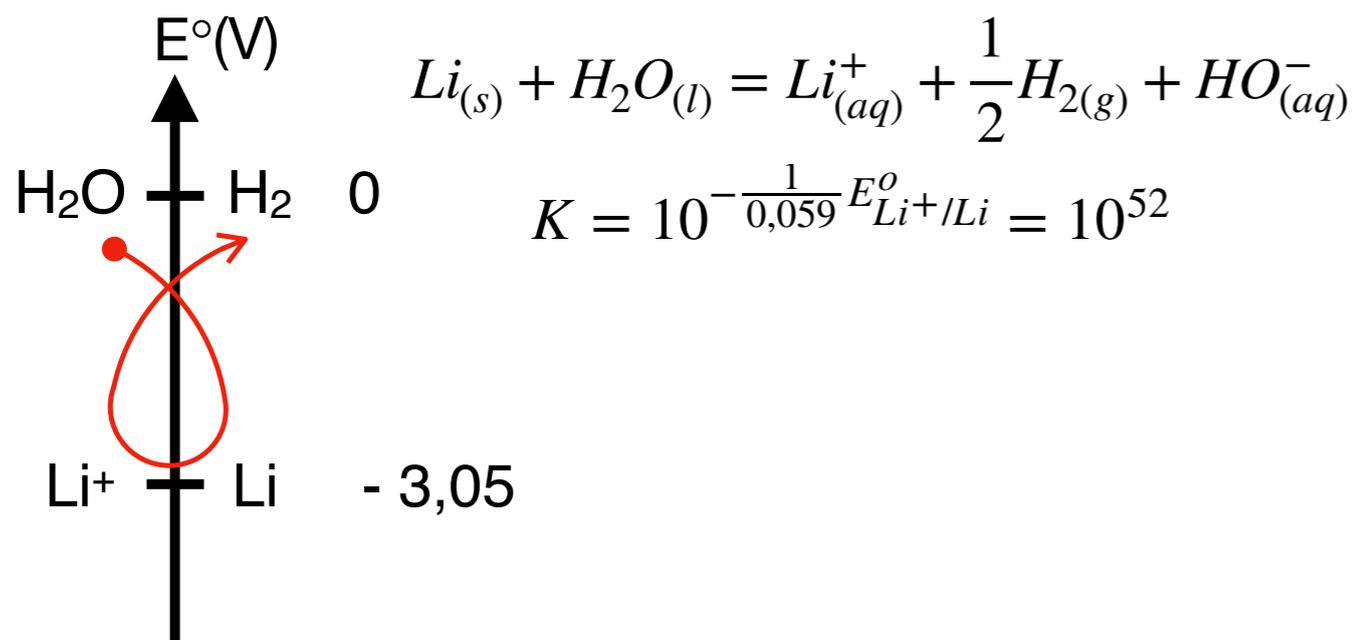


Figure 3 - Réaction d'oxydoréduction entre l'eau et le lithium

• Avec l'air :  $4Li_{(s)} + O_{2(g)} = 2Li_2O_{(s)}$

## ▶ Toxique

Réactifs	Lithium Li <sub>(s)</sub>
Pictogrammes	
Phrases H	H260 H314 H318

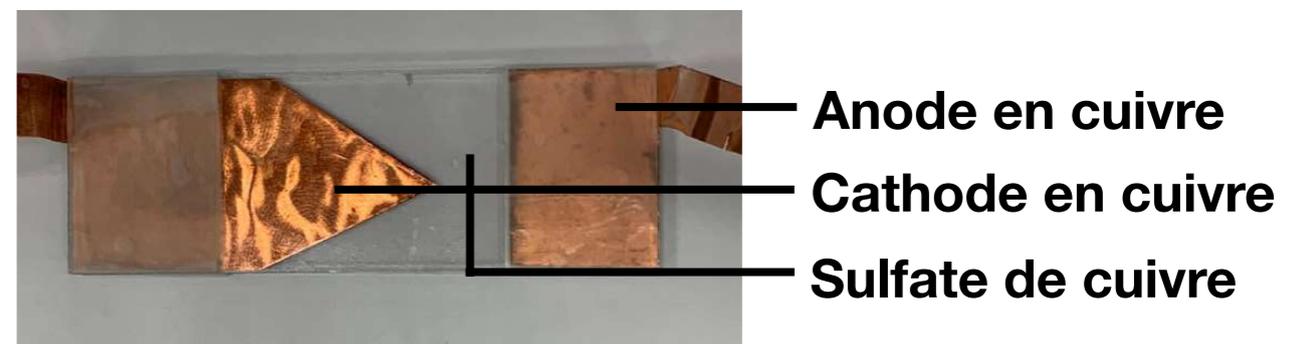
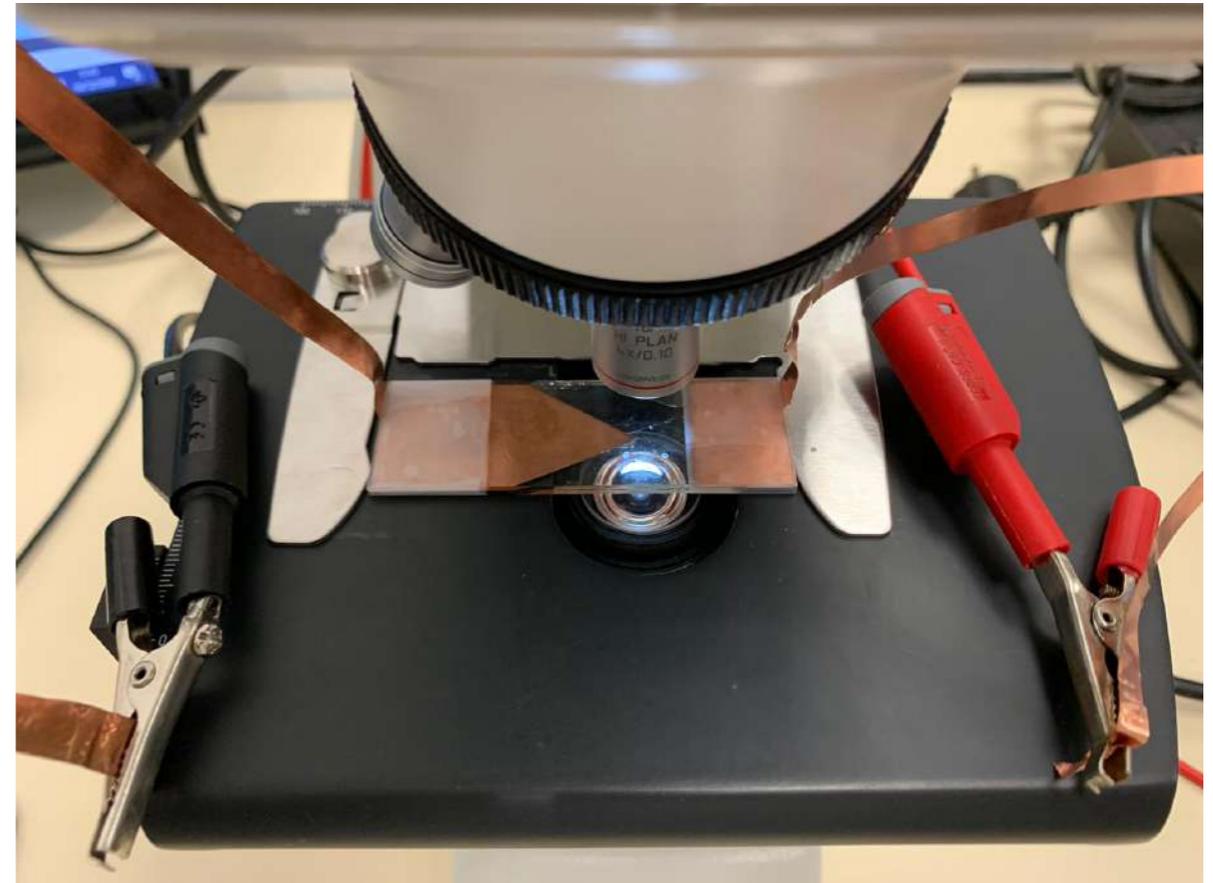
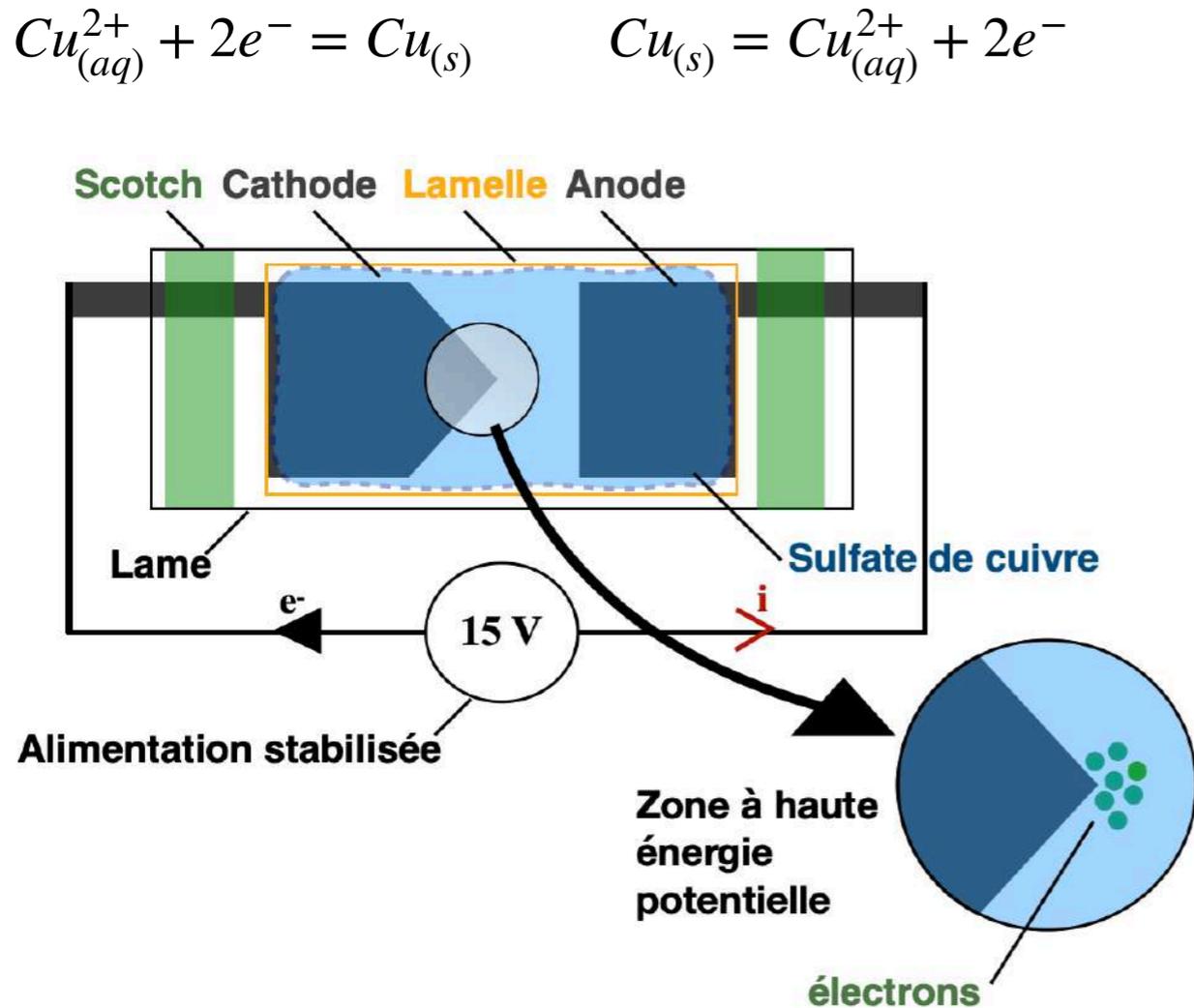
Tableau 1 - Informations de sécurité

## ▶ Cher

### ➔ Utilisation du cuivre :

- peu réactif ( $E^\circ = 0,342 \text{ V}$ )
- peu cher
- existe en grandes quantités

# Modélisation de la pile



**Figure 4 - Modélisation de la pile de cuivre**

# Quelques choix expérimentaux

➔ Montage entre lame et lamelle resserrées par du scotch :

- permet la croissance à **deux dimensions** des dendrites
- évite les **perturbations**

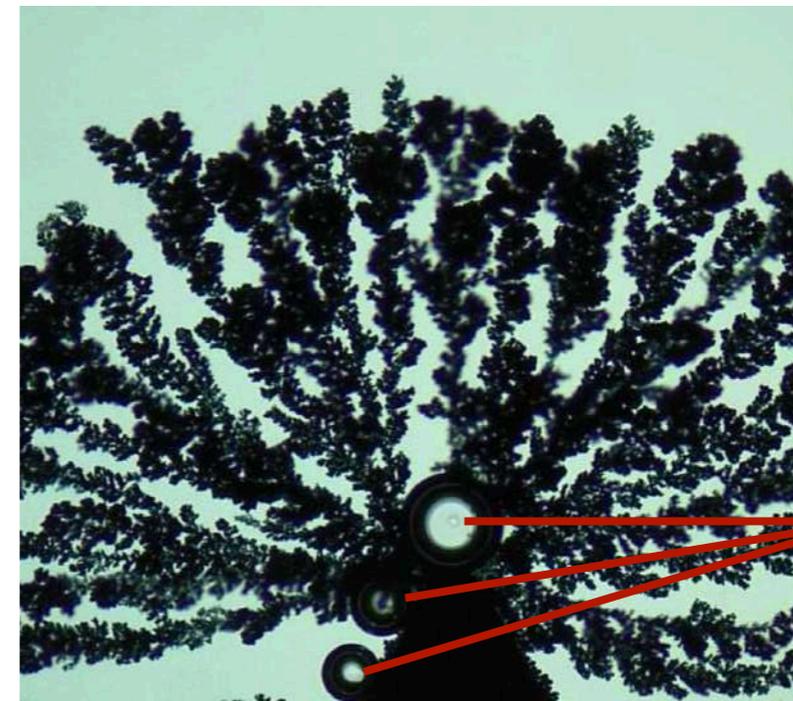


Dendrites  
3D

## Toujours le même dispositif !

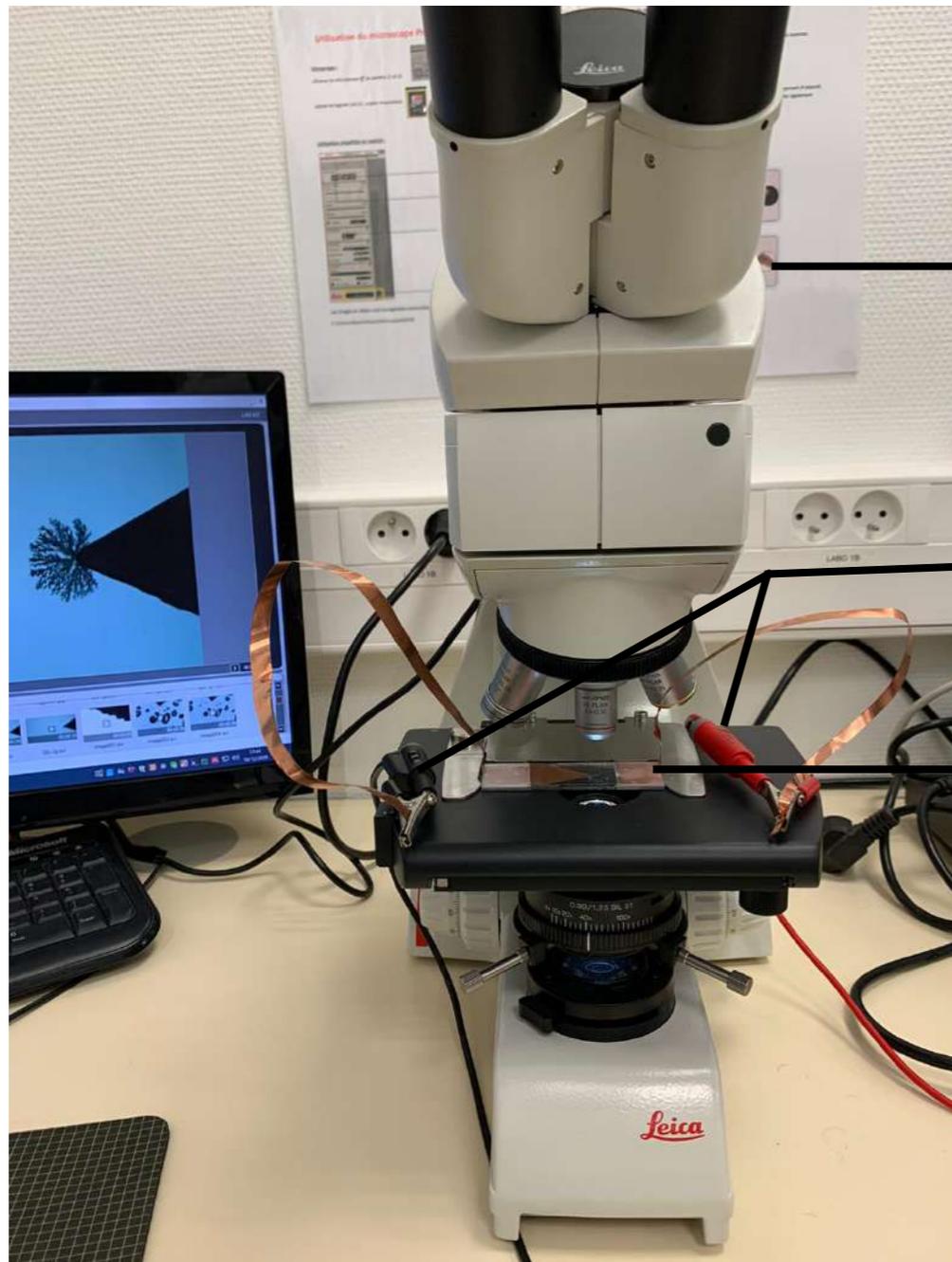
➔ Insertion par capillarité de l'électrolyte :

- évite les **bulles d'air**



Bulles  
d'air

# Montage



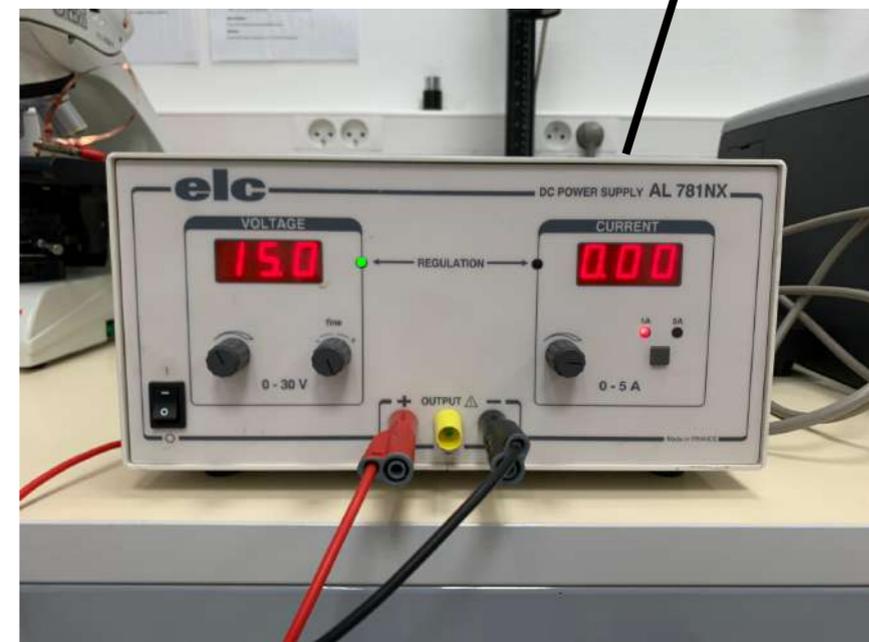
Microscope équipé d'une caméra

Pinces crocodiles

Pile

Fils

Générateur



# II. Étude de la croissance dendritique

# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



T= 4 s

# Observation de la croissance dendritique



**T= 6 s**

# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



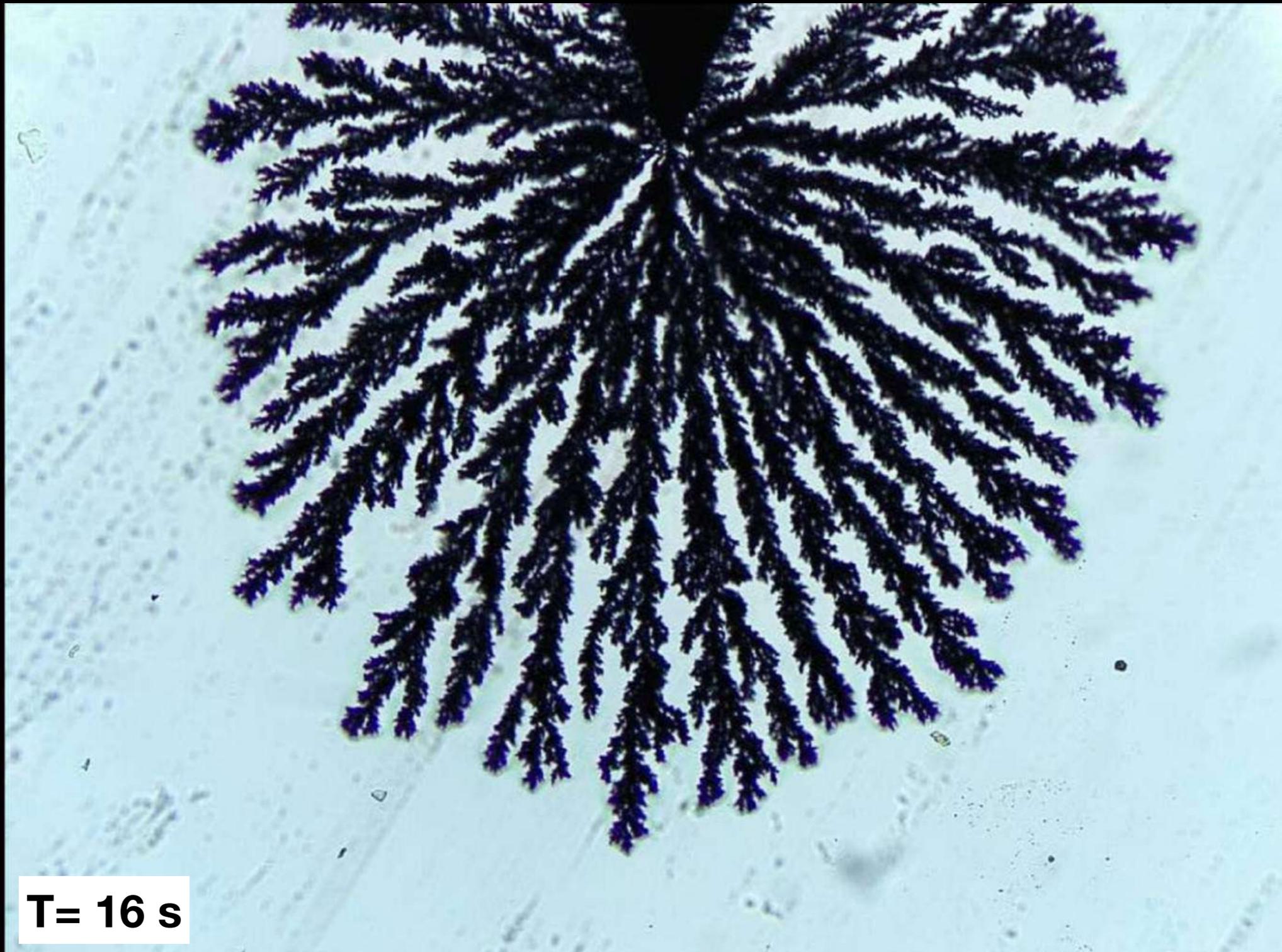
# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



T= 18 s

# Observation de la croissance dendritique



**T= 20 s**

# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



# Observation de la croissance dendritique



**T= 26 s**

# Objectif personnel : Modèle de la croissance dendritique

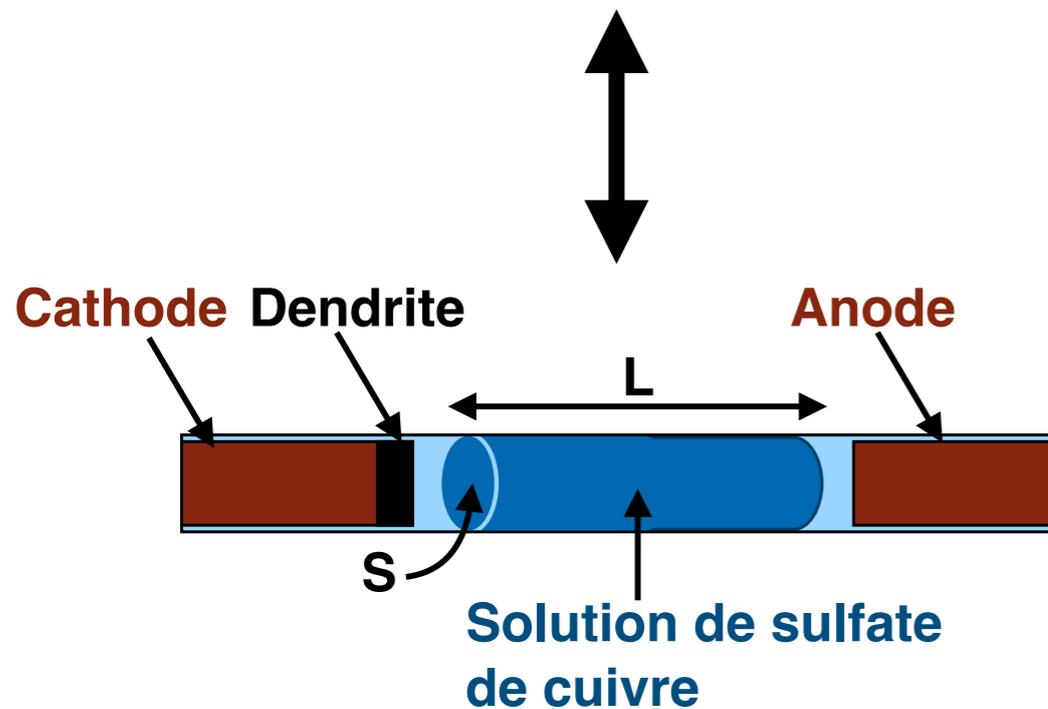
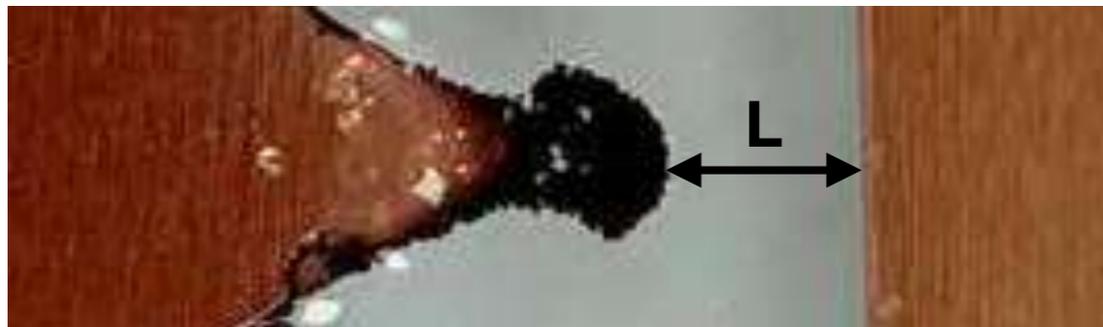


Figure 5 - Loi d'Ohm

$$\text{On a : } U = R \times I \quad \text{et} \quad R = \frac{L}{\sigma \times S}$$

$$\text{D'où : } I = \frac{U \times \sigma \times S}{L}$$

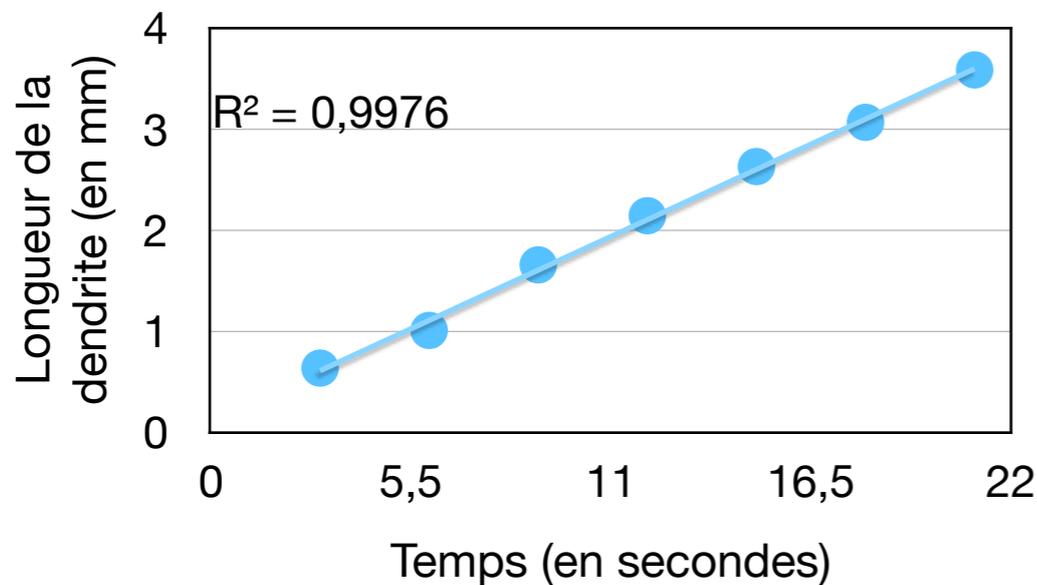
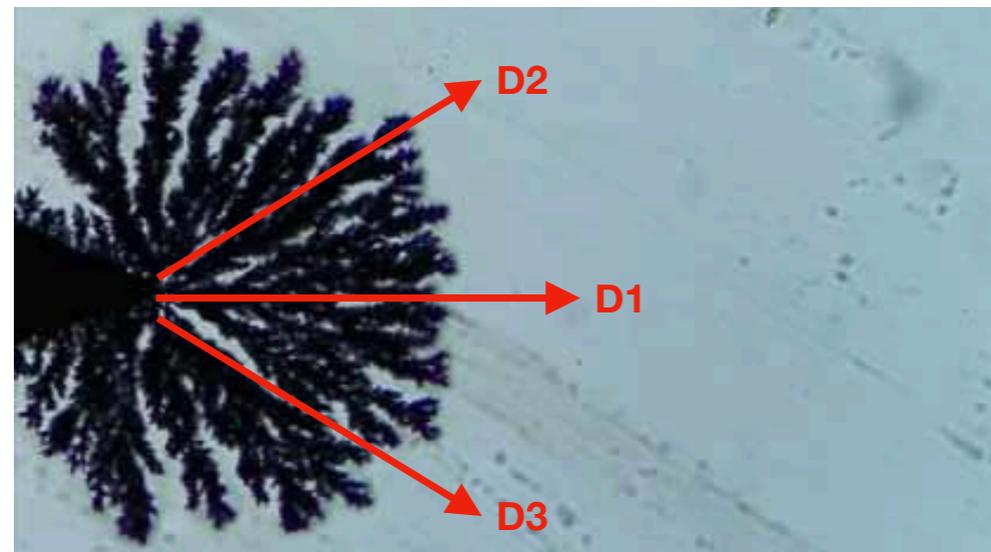
$$\text{Et : } v = \frac{I}{2 \times F} = \frac{U \times \sigma \times S}{2 \times L \times F}$$

Or :

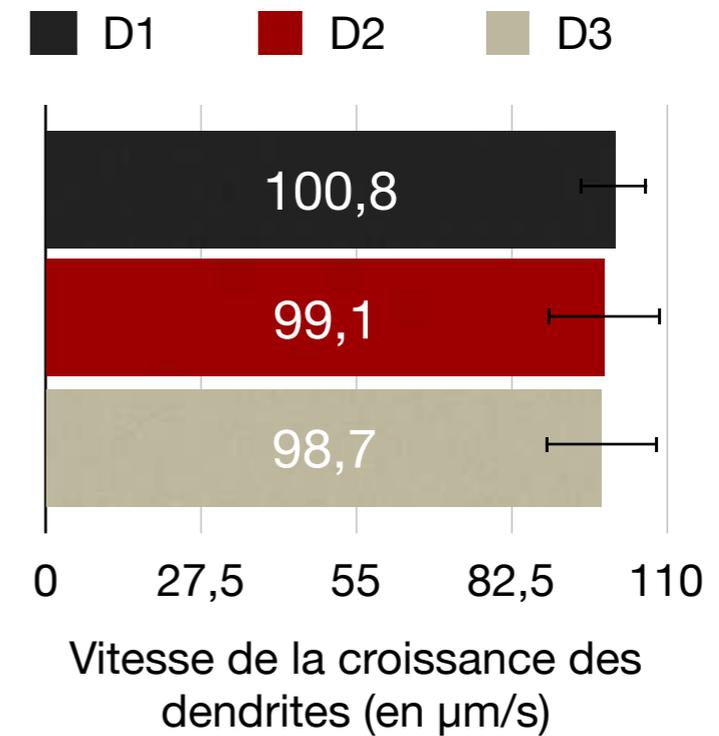
- U imposée à 15V
- $\sigma$  constante
- S constante

Donc : si  $L \searrow$ , alors  $v \nearrow$

# Objectif personnel : Modèle de la croissance dendritique



**Figure 6** - Évolution de la longueur des dendrites en fonction du temps dans une solution de sulfate de cuivre

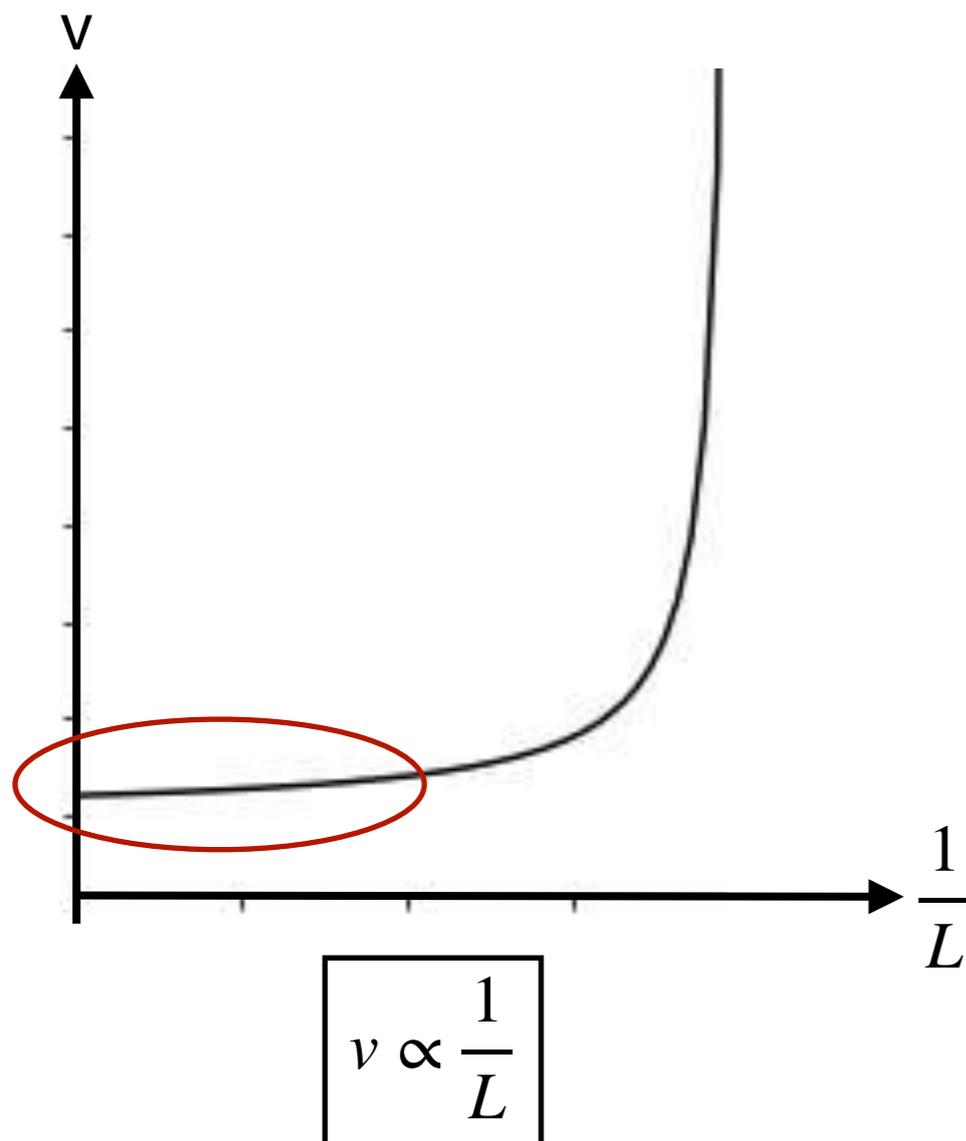


**Figure 7** - Diagramme comparatif des vitesses de croissance dendritique dans trois directions

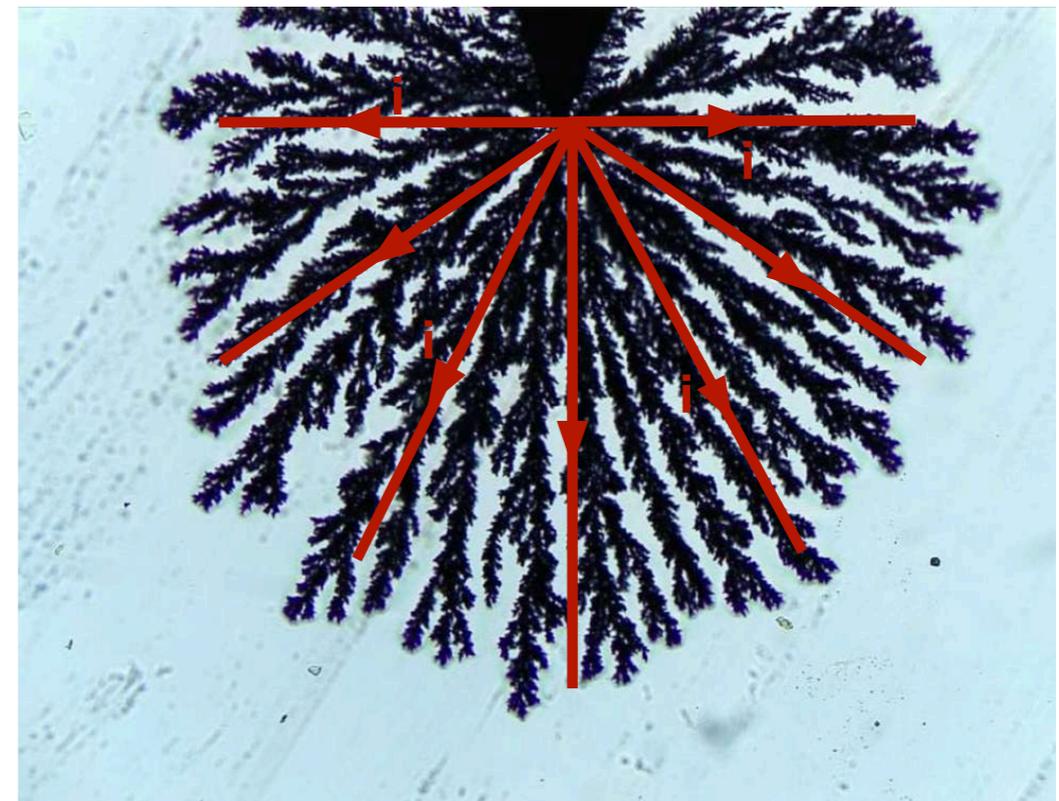
$$v_{moy} = (1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} m/s$$

# Objectif personnel : Modèle de la croissance dendritique

Expérience **au début** de la croissance dendritique



Les dendrites sont en **dérivation**



➔ L'intensité pour une seule dendrite diminue au cours du temps

# III. Influence de la nature de l'électrolyte

# Mesure de la viscosité

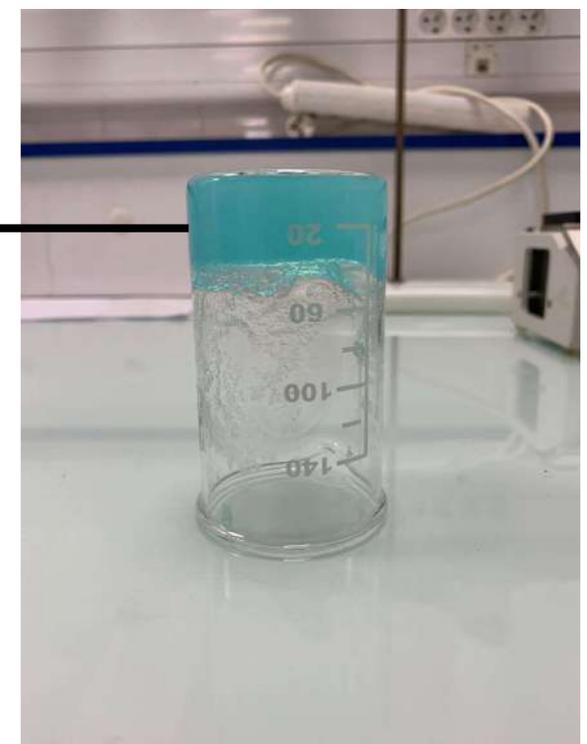


Solution	Eau	Solution de sulfate de cuivre	Mélange sulfate de cuivre/ glucose (0,28 M)	Mélange sulfate de cuivre/ glucose (0,56 M)	Mélange sulfate de cuivre/ glucose (4,2 M)
Viscosité	1,33 mP	1,35 mP	1,39 mP	1,40 mP	1,58 mP

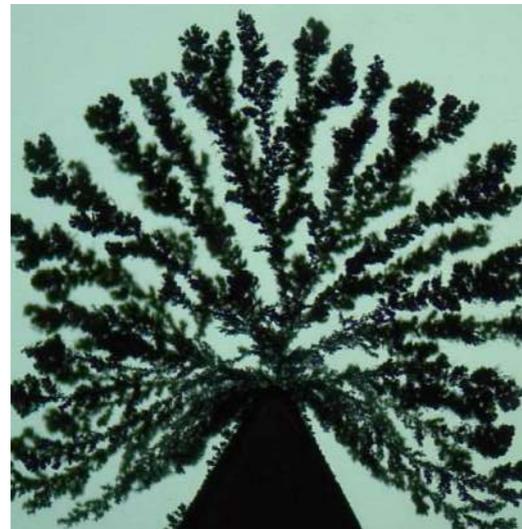
**Tableau 2** - Mesure des viscosités des différents électrolytes

**Viscosimètre de Couette**

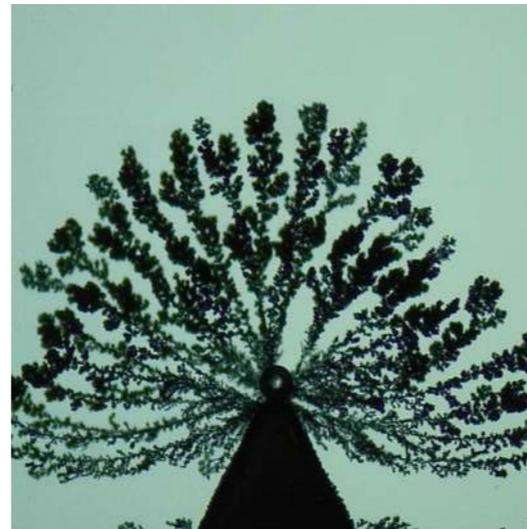
**Mélange de sulfate de cuivre et de agar-agar**



# Observation des résultats



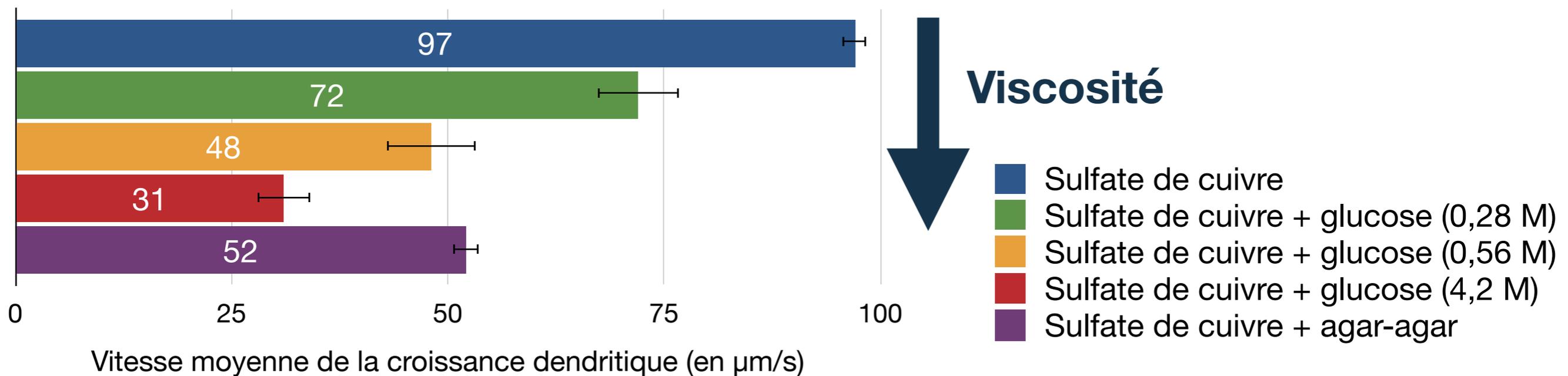
Sulfate de cuivre pur (t = 20 s)



Glucose (t = 20 s)

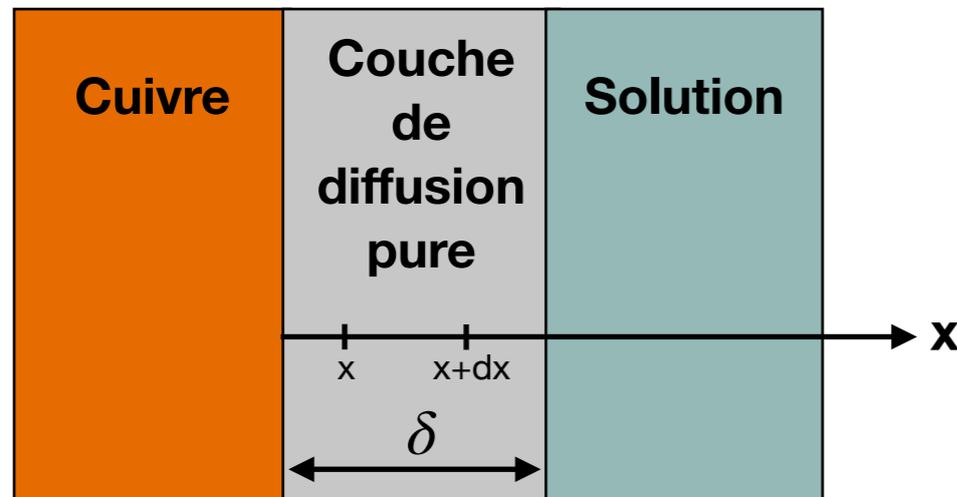


Agar-Agar (t = 20 s)



**Figure 8** - Comparaison des vitesses de croissance dendritique dans différents électrolytes

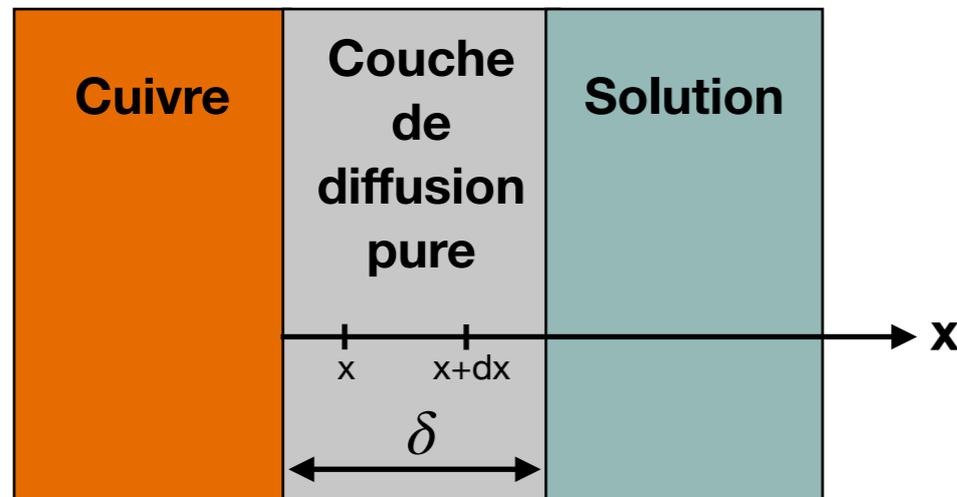
# Interprétation des résultats



Bilan de quantité de matière entre x et x+dx  
dans la zone de diffusion pure :

$$\begin{aligned}n_{Cu^{2+}}(t + dt) - n_{Cu^{2+}}(t) &= j_{Cu^{2+}}(x)Sdt - j_{Cu^{2+}}(x + dx)Sdt \\ &= - \frac{dj_{Cu^{2+}}}{dx} Sdt dx\end{aligned}$$

# Interprétation des résultats



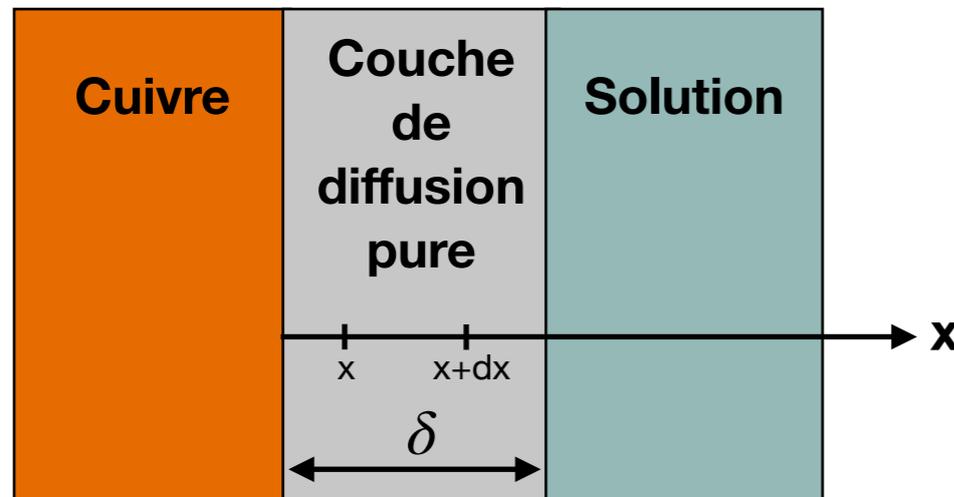
Bilan de quantité de matière entre x et x+dx dans la zone de diffusion pure :

$$\begin{aligned}n_{Cu^{2+}}(t + dt) - n_{Cu^{2+}}(t) &= j_{Cu^{2+}}(x)Sdt - j_{Cu^{2+}}(x + dx)Sdt \\ &= - \frac{dj_{Cu^{2+}}}{dx} Sdt dx\end{aligned}$$

D'après la loi de Fick :

$$j_{Cu^{2+}} = -D \frac{d[Cu^{2+}]}{dx}$$

# Interprétation des résultats



D'où :  $[Cu^{2+}](x) = Ax + B$

Bilan de quantité de matière entre x et x+dx dans la zone de diffusion pure :

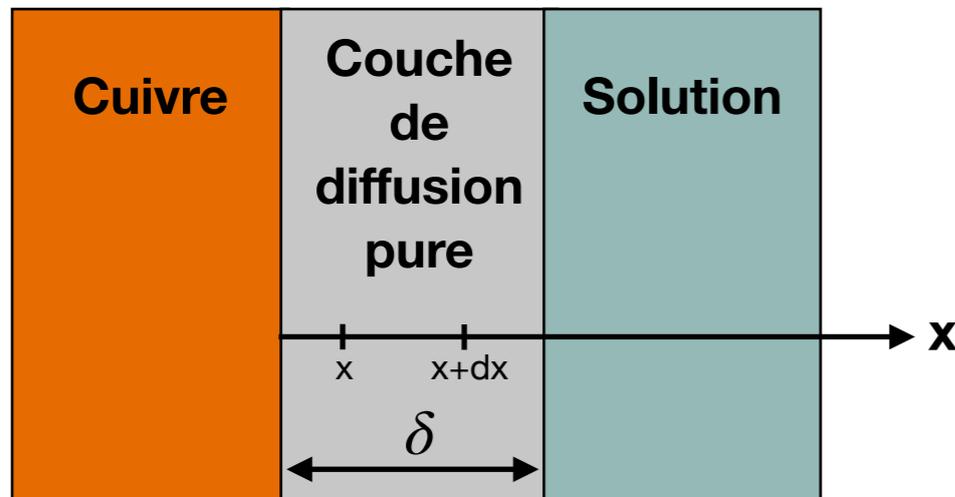
$$n_{Cu^{2+}}(t + dt) - n_{Cu^{2+}}(t) = j_{Cu^{2+}}(x)Sdt - j_{Cu^{2+}}(x + dx)Sdt$$

$$= - \frac{dj_{Cu^{2+}}}{dx} Sdtdx$$

D'après la loi de Fick :  $j_{Cu^{2+}} = -D \frac{d[Cu^{2+}]}{dx}$

Donc en régime stationnaire :  $0 = D \frac{d^2[Cu^{2+}]}{dx^2} Sdxdt$

# Interprétation des résultats



D'où :  $[Cu^{2+}](x) = Ax + B$

Conditions aux limites :  $[Cu^{2+}](x = 0) = 0$   
 $[Cu^{2+}](x = \delta) = [Cu^{2+}]_0$

D'où :

$$[Cu^{2+}](x) = [Cu^{2+}]_0 \frac{x}{\delta} \quad \text{et} \quad j_{Cu^{2+}} = -D \frac{[Cu^{2+}]_0}{\delta}$$

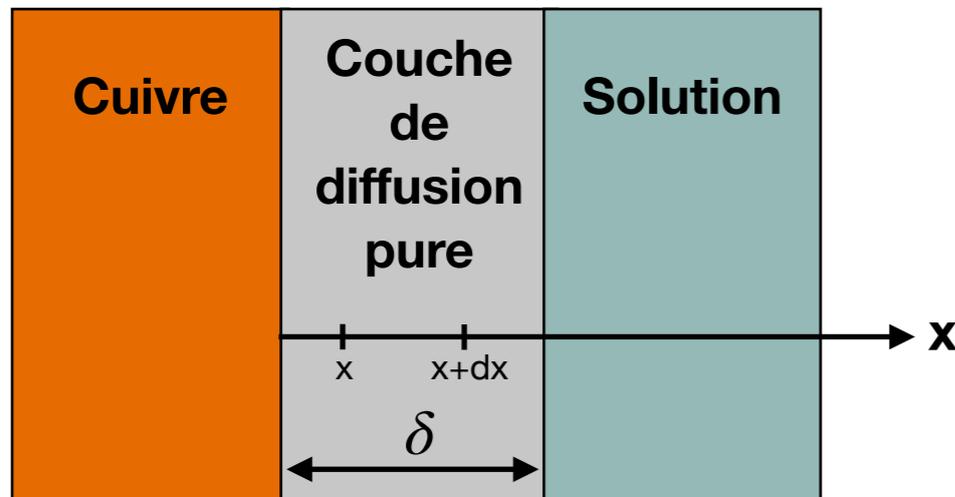
Bilan de quantité de matière entre x et x+dx dans la zone de diffusion pure :

$$\begin{aligned} n_{Cu^{2+}}(t + dt) - n_{Cu^{2+}}(t) &= j_{Cu^{2+}}(x)Sdt - j_{Cu^{2+}}(x + dx)Sdt \\ &= -\frac{dj_{Cu^{2+}}}{dx}Sdtdx \end{aligned}$$

D'après la loi de Fick :  $j_{Cu^{2+}} = -D \frac{d[Cu^{2+}]}{dx}$

Donc en régime stationnaire :  $0 = D \frac{d^2[Cu^{2+}]}{dx^2} Sdxdt$

# Interprétation des résultats



Bilan de quantité de matière entre  $x$  et  $x+dx$  dans la zone de diffusion pure :

$$\begin{aligned} n_{Cu^{2+}}(t + dt) - n_{Cu^{2+}}(t) &= j_{Cu^{2+}}(x)Sdt - j_{Cu^{2+}}(x + dx)Sdt \\ &= - \frac{dj_{Cu^{2+}}}{dx} Sdtdx \end{aligned}$$

D'après la loi de Fick :

$$j_{Cu^{2+}} = -D \frac{d[Cu^{2+}]}{dx}$$

Donc en régime stationnaire :  $0 = D \frac{d^2[Cu^{2+}]}{dx^2} Sdxdt$

D'où :  $[Cu^{2+}](x) = Ax + B$

Conditions aux limites :

$$\begin{aligned} [Cu^{2+}](x = 0) &= 0 \\ [Cu^{2+}](x = \delta) &= [Cu^{2+}]_0 \end{aligned}$$

D'où :

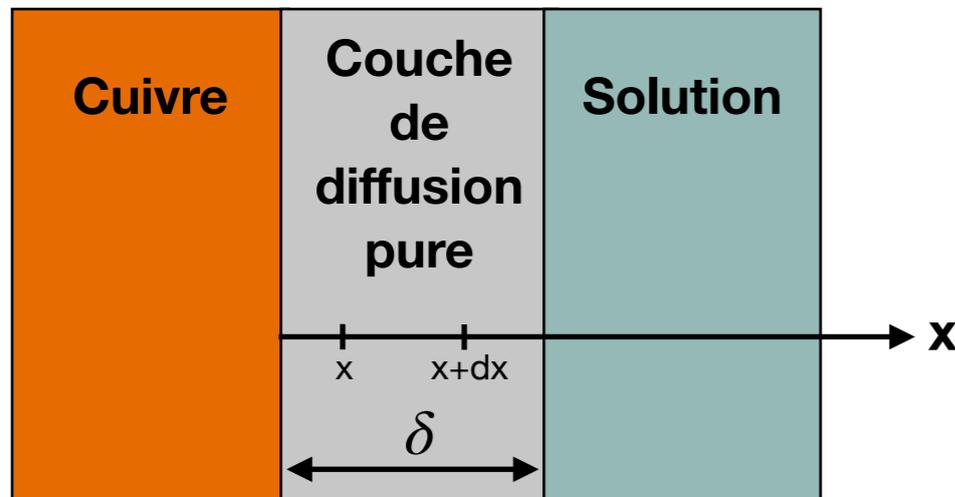
$$[Cu^{2+}](x) = [Cu^{2+}]_0 \frac{x}{\delta} \quad \text{et} \quad j_{Cu^{2+}} = -D \frac{[Cu^{2+}]_0}{\delta}$$

Enfin :

$$i_{lim} = \frac{dq}{dt} = nF \frac{dn_{Cu^{2+}}}{dt} = nFSj_{Cu^{2+}} = -nFSD \frac{[Cu^{2+}]_0}{\delta}$$

$$v_{red} = - \frac{i_{lim}}{n \times F} = SD \frac{[Cu^{2+}]_0}{\delta}$$

# Interprétation des résultats



Bilan de quantité de matière entre  $x$  et  $x+dx$  dans la zone de diffusion pure :

$$\begin{aligned} n_{Cu^{2+}}(t + dt) - n_{Cu^{2+}}(t) &= j_{Cu^{2+}}(x)Sdt - j_{Cu^{2+}}(x + dx)Sdt \\ &= - \frac{dj_{Cu^{2+}}}{dx} Sdtdx \end{aligned}$$

D'après la loi de Fick :

$$j_{Cu^{2+}} = -D \frac{d[Cu^{2+}]}{dx}$$

D'où en régime stationnaire :  $0 = D \frac{d^2[Cu^{2+}]}{dx^2} Sdxdt$

D'où :  $[Cu^{2+}](x) = Ax + B$

Conditions aux limites :

$$\begin{aligned} [Cu^{2+}](x = 0) &= 0 \\ [Cu^{2+}](x = \delta) &= [Cu^{2+}]_0 \end{aligned}$$

D'où :

$$[Cu^{2+}](x) = [Cu^{2+}]_0 \frac{x}{\delta} \quad \text{et} \quad j_{Cu^{2+}} = -D \frac{[Cu^{2+}]_0}{\delta}$$

Enfin :

$$i_{lim} = \frac{dq}{dt} = nF \frac{dn_{Cu^{2+}}}{dt} = nFSj_{Cu^{2+}} = -nFSD \frac{[Cu^{2+}]_0}{\delta}$$

$$v_{red} = - \frac{i_{lim}}{n \times F} = SD \frac{[Cu^{2+}]_0}{\delta}$$

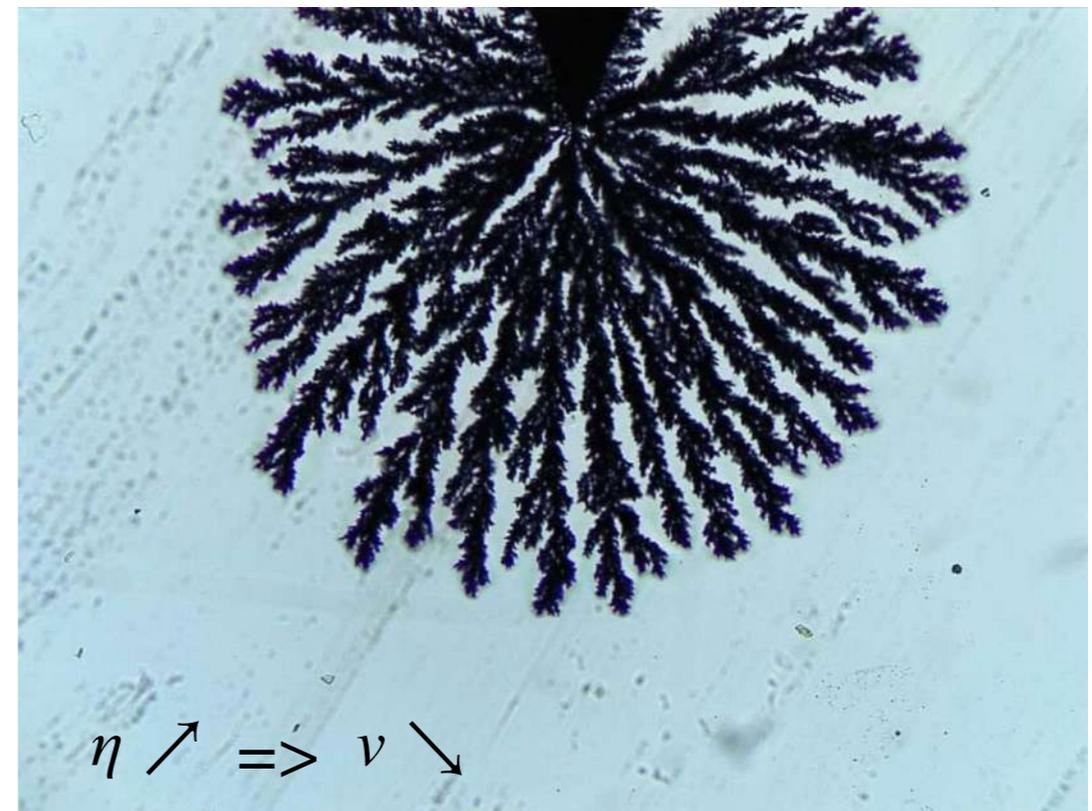
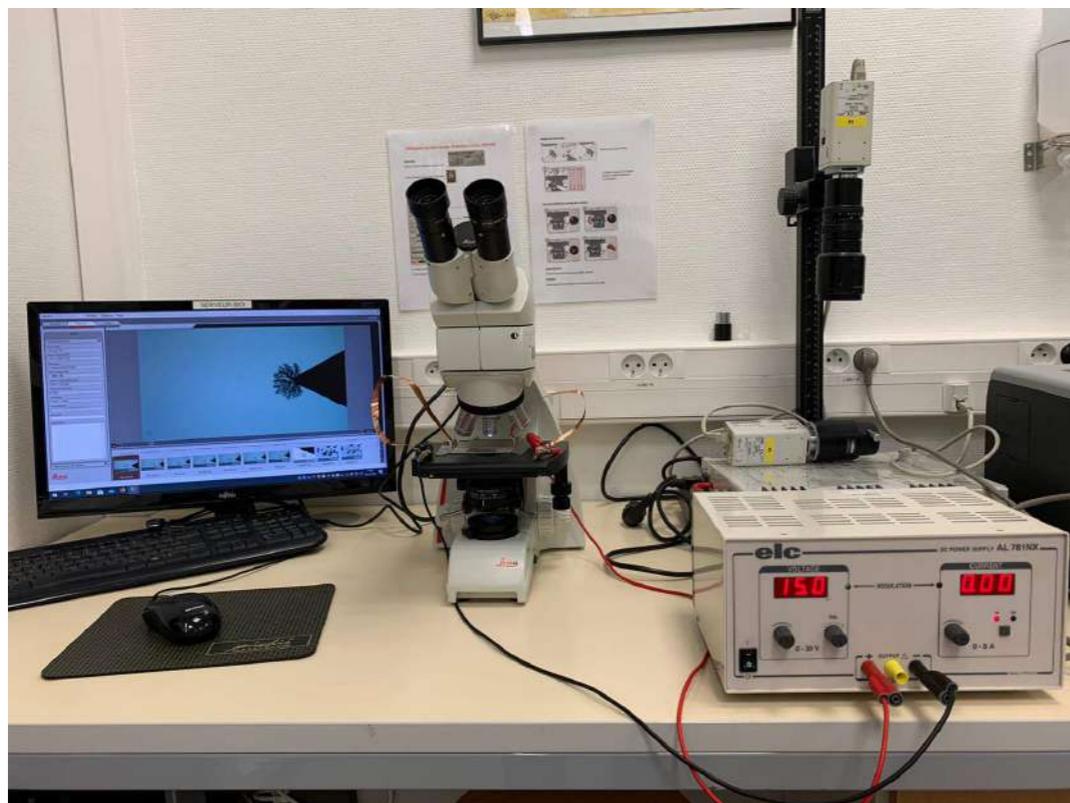
**Or :  $\delta \propto \eta$**

**Donc si  $\eta \nearrow$ , alors  $\delta \nearrow$  et  $v \searrow$**

# Conclusion

## Rappel de la problématique :

- Dans quelle mesure peut-on étudier les facteurs d'influence de la croissance dendritique dans les batteries lithium-ion à l'aide de l'étude de dendrites de cuivre ?



# Conclusion

## Rappel de la problématique :

- Quelles conclusions peut-on tirer de cette modélisation afin d'améliorer les performances des batteries lithium-ion ?

