

Stockage de l'énergie

1.

Saumure initiale : 2g/L de Li (sous forme Li^+) et $d = 1,25$ soit un rapport massique de $2/1250 \approx 1/600$.

Après évaporation 6% de Li soit 36/600

D'où l'augmentation relative $\Delta C/C = 3500\%$

Intérêt de l'étape : élimination de Na^+ et augmentation de la concentration en Li^+ .

2.

1^{ère} précipitation : NaCl (halite)

2^e précipitation KCl (sylvine)

On a $Q > K_s$ pour NaCl avant KCl car on peut raisonnablement penser que $[\text{Na}^+]_{\text{init}} \gg [\text{K}^+]_{\text{init}}$. L'ordre de précipitation ne suit pas l'ordre des K_s .

Rq : à la coexistence des deux précipités (donc au début de la précipitation de KCl), on vérifie

$$\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{K}^+]} = \frac{K_s(\text{halite})}{K_s(\text{sylvine})} = 10^{0,7}$$

Ce qui est cohérent avec l'hypothèse $[\text{Na}^+]_{\text{init}} \gg [\text{K}^+]_{\text{init}}$

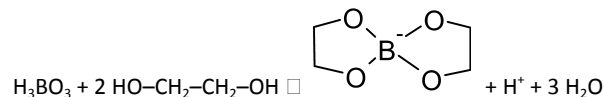
3^e précipitation : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4^e précipitation : $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.

Anions présents dans la saumure initiale : chlorures, sulfates ; éventuellement base conjuguée de l'acide borique selon le pH et carbonates et hydrogencarbonates s'il y a eu carbonatation de la solution.

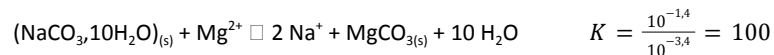
4.



Le complexe présente une structure carbonée qui tend à le rendre soluble en phase organique : il est éliminé de la phase aqueuse en emportant des cations métalliques (pour l'électroneutralité)

5.

Après élimination du bore, on élimine les ions Mg^{2+} par précipitation des carbonates en milieu basique (ce qui explique l'ajout de CaO pour réguler le pH) :

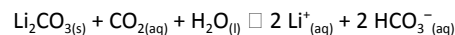


6.

On note que la solubilité de Li_2CO_3 est plus faible à 373 K qu'à 298 K : le fait de chauffer permet de déplacer l'équilibre de précipitation dans le sens de formation de $\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$.

Rq : on ne peut pas raisonner sur la loi de Van't Hoff ici car on ne dispose pas des enthalpies standard de réaction.

7.

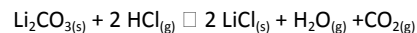


Sels en suspension : $\text{LiHCO}_{3(s)}$ en faible quantité, $\text{MgCO}_{3(s)}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}_{(s)}$

8.

La solubilité de CO_2 étant très faible à 90°C, on peut penser à une réaction inverse à la précédente.

9.



10.

$$\Delta_r H^0_{298K} = \Delta_f H^0_{\text{CO}_{2(g)}} + \Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}} + 2 \cdot \Delta_f H^0_{\text{LiCl}_{(s)}} - 2 \cdot \Delta_f H^0_{\text{HCl}_{(g)}} - \Delta_f H^0_{\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}}$$

Les enthalpies de formation sont données à 298 K mais si on se place dans l'approximation où les enthalpies standard de réaction sont indépendantes de la température, on a

$$\Delta_r H^0_{473K} = \Delta_r H^0_{298K}$$

Rq : toute prise en compte de l'effet des C_p° est hors-programme.

11.

$$\Delta_r H^0 < 0 \text{ et } \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \text{ donc } K^\circ \text{ diminue quand } T \text{ augmente : l'avancement diminue}$$

quand T augmente. Le choix de travailler à 200°C peut être conditionné par des considérations cinétiques.

On note que Q_r est indépendant de P dans l'hypothèse de solides incompressibles, donc P est sans effet sur l'avancement.

12.

(1) et (7) : cathode en acier

(2) : anode en graphite

(3) : gaine d'alumine

(4) : $\text{LiCl}_{(l)}$ + autres sels

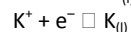
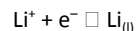
(5) : $\text{Li}_{(l)}$ + $\text{LiCl}_{(l)}$ + autres sels

(6) : $\text{Cl}_2(\text{g})$ + gaz inerte

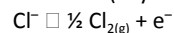
Polarité : anode (graphite) = pôle + ; cathode (acier) = pôle –

13.

À la cathode (réductions) :



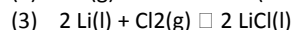
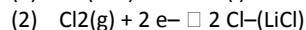
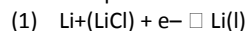
À l'anode (oxydations) :



Et risque éventuel de réoxydation de Li selon l'efficacité de la gaine)

14.

On considère que dans le sel fondu, Li^+ est forcément sous forme $\text{LiCl}_{(l)}$, idem pour Cl^- .



$$\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ(\text{LiCl}_{(l)})$$

N.B. pas de facteur 2 car $\Delta_r G^\circ$ fourni est ramené à une mole de Cl_2 ; $\text{Li}_{(l)}$ et $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ sont dans leur état standard de référence.

$$(3) = (2) - 2 \cdot (1) \text{ d'où } -\Delta_r G^\circ_3 = 2FE^\circ_2 - 2FE^\circ_1, \text{ soit } E^\circ_1 = E^\circ_2 + \Delta_r G^\circ_3 / (2F)$$

Si E°_2 est référencé sur Ag^+/Ag , E°_1 l'est aussi :

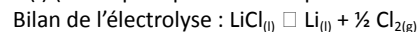
$$E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -2,6 \text{ V (par rapport à } \text{Ag}^+/\text{Ag})$$

Par un raisonnement analogue, on a $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -3,0 \text{ V (par rapport à } \text{Ag}^+/\text{Ag})$

15.

Aucun élément fourni ne permet de dire si K^+/K et Li^+/Li sont des couples rapides ou lents a priori.

La réduction qui a lieu est celle qui conduit au métal le moins réducteur, donc on forme Li(l) (on ne peut pas vraiment parler de dépôt dans ce cas).



16.

On souhaite empêcher l'oxydation de $\text{Li} : \text{Li}_{(l)} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ et une éventuelle attaque de l'anode par Li.

Si on ne sèche pas convenablement LiCl , on risque la réduction des protons de l'eau par Li : $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$, car le potentiel de H^+/H_2 est plus élevé que celui de Li^+/Li .

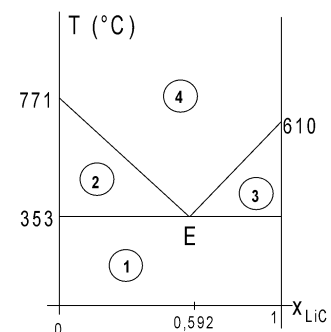
17.

La circulation peut avoir une origine thermique (convection) mais celle-ci est sans doute faible car la température du sel fondu est quasi homogène (c'est celle de l'eutectique)

Autre origine possible : la faible densité du lithium généré sur les parois de la cathode entraîne le liquide vers le haut dans la partie centrale. Ce mouvement est accentué par le dégagement de dichlore gazeux.

Le flux d'arrivée de liquide pousse également le tout vers le haut dans la partie centrale (c'est sans doute l'origine principale).

18.



① : deux phases solides ; $\text{LiCl}_{(s)}$ et $\text{KCl}_{(s)}$

② : $\text{KCl}_{(s)}$ et une phase liquide de $\text{LiCl}_{(l)}$ et $\text{KCl}_{(l)}$

③ : $\text{LiCl}_{(s)}$ et une phase liquide de $\text{LiCl}_{(l)}$ et $\text{KCl}_{(l)}$

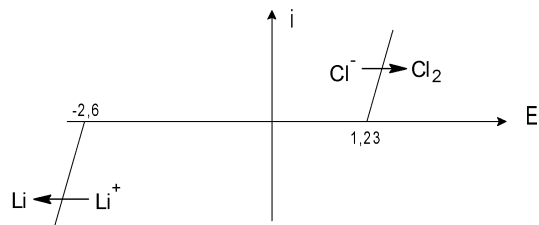
④ : une phase liquide de $\text{LiCl}_{(l)}$ et $\text{KCl}_{(l)}$

Le fait de se placer à une composition proche de E permet d'avoir un mélange complètement liquide à une température basse (c'est l'endroit où le liquidus est le plus bas).

Il faut se placer en léger excès de LiCl car lors de l'électrolyse, on consomme LiCl , donc on se déplace vers la gauche du diagramme et il faut éviter de pénétrer dans la zone ②.

19.

Allure des courbes i-E impliquées en conditions standard :



La tension minimale à appliquer est de 3,83 V mais si on veut une intensité significative (pas de blocage cinétique), on doit aller au-delà.
Pour une intensité non nulle, les pertes ohmiques sont responsables d'un accroissement de tension pour avoir une vitesse qui reste significative.

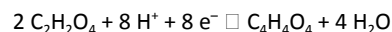
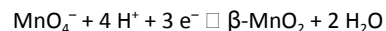
20.

$$E = U \cdot i_{\text{réel}} \cdot \Delta t = U \cdot \Delta t \cdot i_{\text{utile}} / \rho_F$$

$$i_{\text{utile}} = F \cdot n_{\text{Li}} = F \cdot m_{\text{Li}} / M_{\text{Li}} \quad \text{d'où } E = U \cdot m_{\text{Li}} \cdot F / (\rho_F \cdot M_{\text{Li}}) = 97 \text{ MJ} \approx 27 \text{ kWh}$$

La saumure initiale a une concentration de 2 g/L de lithium. Si on suppose un rendement d'extraction de 90%, il faut 555 L de saumure pour 1 kg de lithium.

21.



Le changement de variété allotropique montre que $\beta\text{-MnO}_2$ est instable à haute température alors que $\lambda\text{-MnO}_2$ est stable. Le fait que le retour à température ambiante ne modifie pas la structure peut être significatif de deux choses :

- Soit $\beta\text{-MnO}_2$ est stable à T ambiante et $\lambda\text{-MnO}_2$ est bloqué cinétiquement lors du retour à T ambiante
- Soit $\beta\text{-MnO}_2$ est instable à T ambiante et sa formation initiale via MnO_4^- conduit à un produit métastable, bloqué cinétiquement.

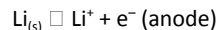
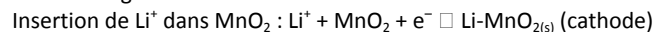
22.

La structure cfc de O^{2-} comporte 4 O^{2-} par maille et 4 sites octaédriques dont la moitié est occupée par Mn^{4+} , soit 2 Mn^{4+} par maille. Cette description est compatible avec la formule MnO_2 tant pour la stoechiométrie que pour les charges.

Rq : il reste des sites vacants pour l'insertion de Li^+ mais des questions de charge se poseront lors de cette insertion.

23.

À la décharge :



Les électrons circulent de $\text{Li}_{(s)}$ vers $\text{MnO}_{2(s)}$ à l'extérieur de la pile, donc le courant circule dans le sens inverse. $\text{Li}_{(s)}$ = anode, borne - ; $\text{MnO}_{2(s)}$ = cathode, borne +.



Tension à courant nul : $e = E(\text{MnO}_2/\text{Li-MnO}_2) - E(\text{Li}^+/\text{Li}) = 4,2 \text{ V}$ (via la formule de Nernst)

24.

Nombre de charges négatives par maille dans Li-MnO_2 : 8 (car 2 MnO_2 par maille)

Nombre de charges positives par maille dans Li-MnO_2 du fait de Mn : 7

Donc pour l'électroneutralité, on a insertion d'un seul Li^+ par maille, d'où la formule LiMn_2O_4 .

25.

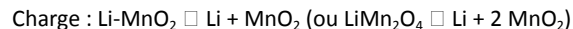
$$\Delta V/V = (820^3 - 800^3) / 800^3 = (82/80)^3 - 1 = (1 + 1/40)^3 - 1 \approx 3/40 = 7,5\% \text{ (par DL1)}$$

26.

Chaque maille peut emmagasiner 1 charge : une mole de maille (de masse 174 g) emmagasine 96500 C, soit environ 5,5 C/kg, i.e. environ 150 Ah/kg, ce qui est cohérent avec le tableau 1.

$$\text{Energie massique : } E_m = U \cdot Q_m \approx 630 \text{ Wh/kg}$$

27.

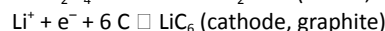
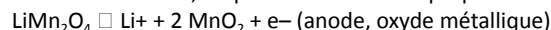


La croissance dendritique peut conduire à un contact entre anode et cathode via un filament de Li, ce qui entraîne un court-circuit.

L'électrolyte gélifié constitue un obstacle « solide » à la formation des filaments et évite donc les courts-circuits.

28.

Il est indiqué dans le document 4 qu'aucune réaction n'a lieu au niveau des matériaux actifs... vu la suite, on peut tout de même proposer :



N.B. la question 24 permet d'écrire une formule « propre » de Li-MnO₂ : LiMn₂O₄.

Tension de cellule : $e = E(\lambda\text{-MnO}_2/\text{Li-MnO}_2) - E(\text{Li}^+/\text{LiC}_6) = 3,7 \text{ V}$

Rq a_i = 1 pour toutes les espèces seules dans leur phase et a(Li⁺) se simplifie dans le calcul

29.

À T ambiante, le composé défini le plus riche en lithium est Li₂₂Si₅ ; c'est la phase qui peut contenir le plus de lithium (au-delà, on a une phase de Li(s) qui coexiste avec Li₂₂Si₅). Donc la fraction molaire maximum de Li alliable à Si est x(Li) = 81% environ.

30.

Pour $0 < y < 1,71$: une phase de Li₁₂Si₇ et une phase de Si_(s)

Pour $1,71 < y < 2,33$: une phase de Li₁₂Si₇ et une autre de Li₇Si₃

Pour $2,33 < y < 3,25$: une phase de Li₇Si₃ et une autre de Li₁₃Si₄

Pour $3,25 < y < 4,4$: une phase de Li₁₃Si₄ et une autre de Li₂₂Si₅

Pour $y > 4,4$: une phase de Li₂₂Si₅ et une autre de Li_(s)

On se déplace horizontalement sur le graphe de la figure 2 à T = 415°C. Les ruptures de tension correspondent aux disparitions/apparitions d'une phase.

31.

Pour Li₁₅Si₄, x(Si) ≈ 0,2 : à T ambiante, les phases en présence sont Li₂₂Si_{5(s)} et Li₁₃Si_{4(s)}.

32.

En l'absence de données sur les rayons des atomes, il est difficile d'émettre des hypothèses.

On sait que la structure de Si comporte des lacunes, donc un alliage d'insertion est possible. L'alliage de substitution semble difficile à obtenir dans la mesure où les interactions Si/Si, Si/Li et Li/Li sont de nature assez différentes (semi-conducteur à tendance covalente vs métal). On penchera plutôt du côté alliage d'insertion.

33.

Rq : il a été montré que Li₁₅Si₄ était constitué de deux phases (Q31) : la donnée d'un seul paramètre de maille est absurde ; ce n'est pas un cristal !!

En supposant que la « maille » de Li₁₅Si₄ contient le même nombre de Si que celle de

Si(s), on a un accroissement volumique $\Delta V/V = (1070^3 - 540^3)/540^3 \approx 700\%$

Lors du passage de Li de l'oxyde au silicium, l'oxyde connaît une faible perte de volume comparée au gain de volume du silicium, mais il faut rapporter ça à 1 Li par maille contre 30 Li par maille pour Li₁₅Si₄ (car 8 Si par maille pour la structure diamant dans l'idée d'un alliage d'insertion).

La variation volumique de 30 mailles de l'oxyde est de l'ordre de 12 pm³ et celle d'une maille de Si est de l'ordre de 11 pm³ : les variations sont assez proches, ce qui conduit à un volume total quasi-constant.

34.

Capacités : batterie C//LiMnO₂ – 1 Ah environ

batterie Si//LiMnO₂ – 1,4 Ah environ

On note que cette capacité peut s'obtenir aussi bien avec les masses de C ou Si que celles de LiMnO₂, ce qui montre que les choix de masse sont cohérents eu égard aux capacités spécifiques du tableau 1.

Energie emmagasinée : batterie C//LiMnO₂ – 3,7 Wh

batterie Si//LiMnO₂ – 5,3 Wh

Le passage à un système Si//LiMnO₂ constitue bien un gain à volume égal. On note que le système au silicium est un peu plus lourd.

35.

Energie massique : batterie Li//LiMnO₂ – 630 Wh/kg

batterie C//LiMnO₂ – 392 Wh/kg

batterie Si//LiMnO₂ – 536 Wh/kg

Les technologies d'insertion des ions lithium semblent être moins performantes même si le silicium permet de s'approcher de l'électrode au lithium.

Les problèmes de croissance dendritique peuvent tout de même être un frein au développement de telles batteries.