

Soutenance de thèse, 19 octobre 2020

La charge rapide d'une batterie métal-air par la maîtrise de la fluidique diphasique

Présentée par :

Soufiane ABDELGHANI-IDRISSI

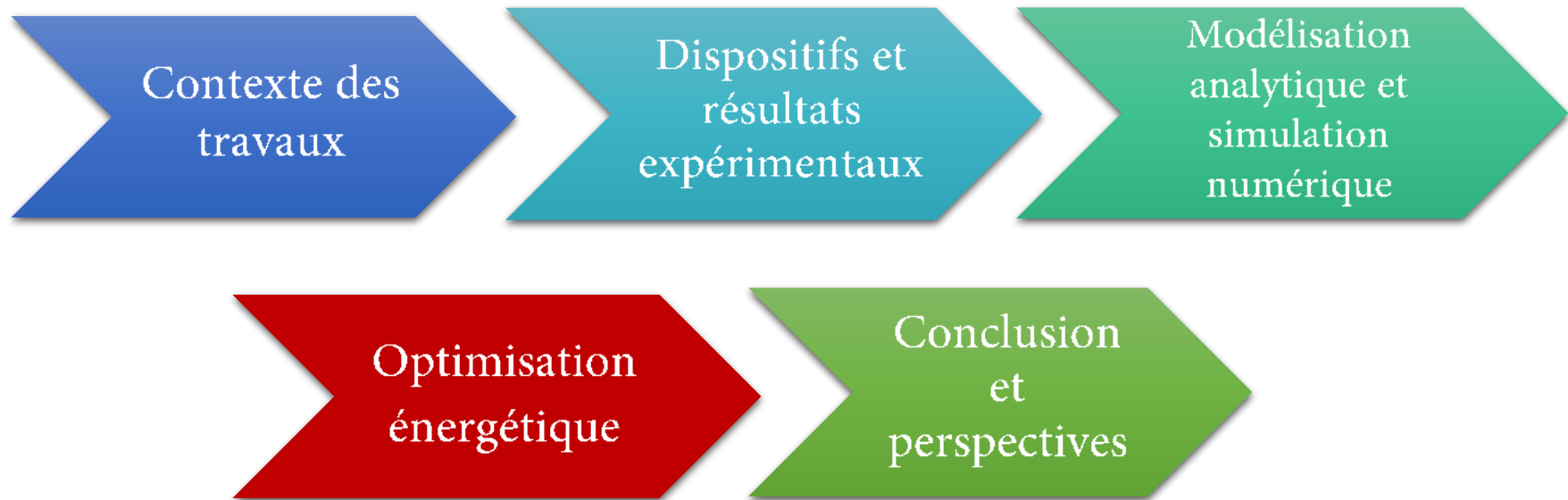
Laboratoire CBI, équipe MIE

EDF R&D

ED 397

Sous la direction de Annie COLIN
Tuteur industriel : Philippe STEVENS

La charge rapide d'une batterie métal-air par la maîtrise de la fluidique diphasique



Contexte des travaux

1. Contexte énergétique

2. Stockage d'énergie

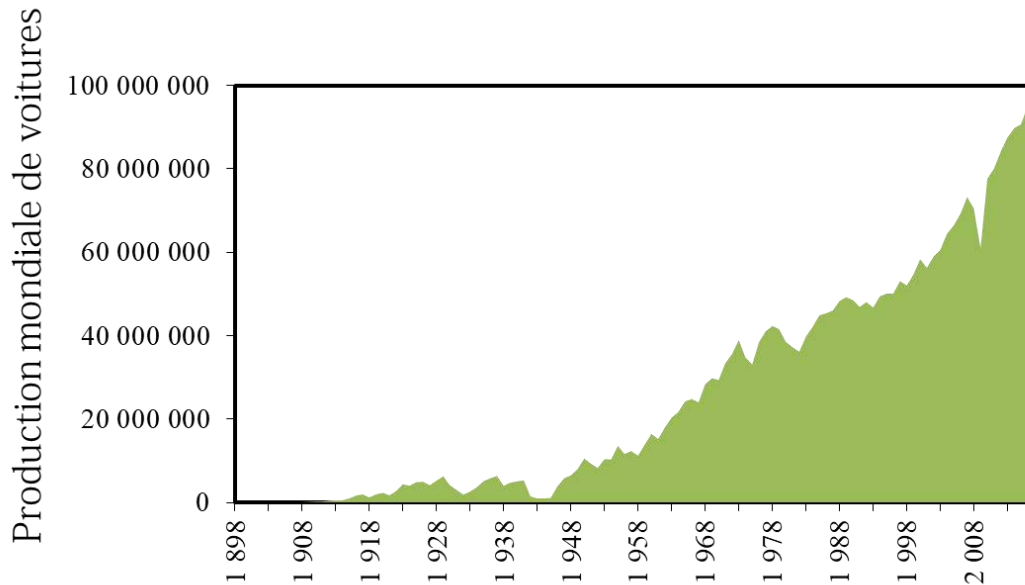
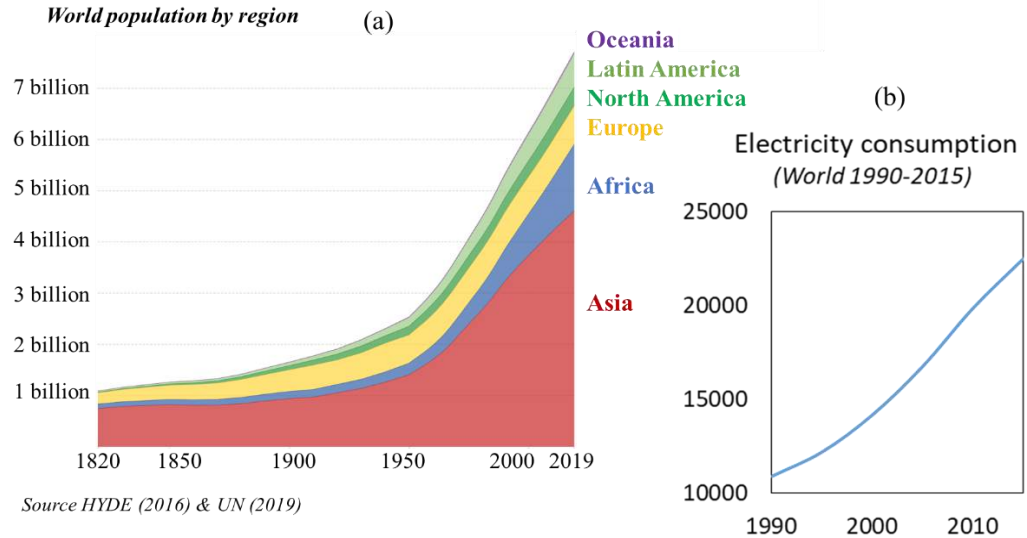
3. Batteries Zinc-air

Contexte des travaux

1. Contexte énergétique

*Evolution importante de la
demande énergétique
mondiale.*

Evolution de la consommation énergétique

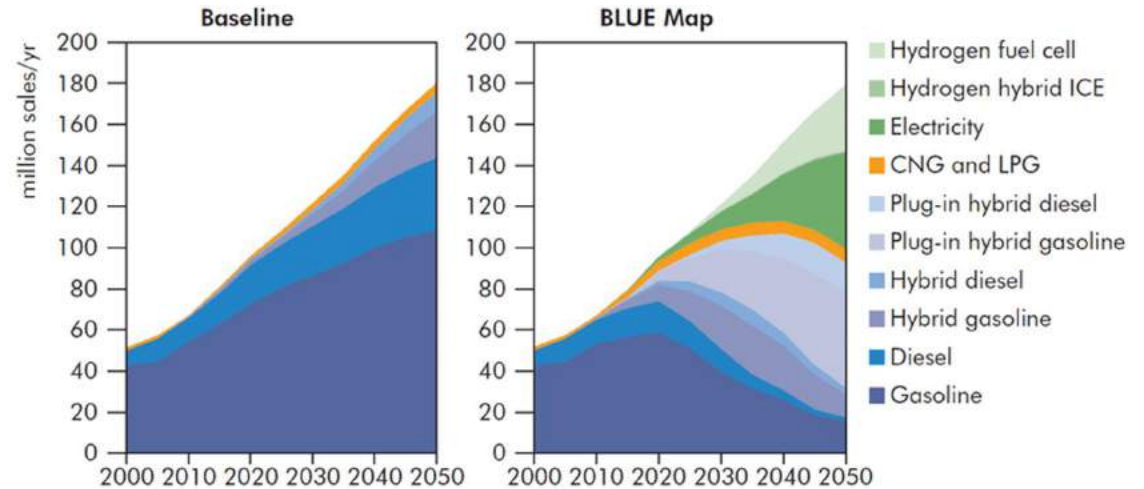


*Croissance importante du
nombre de véhicules
produits à l'échelle
mondiale*

Contexte des travaux

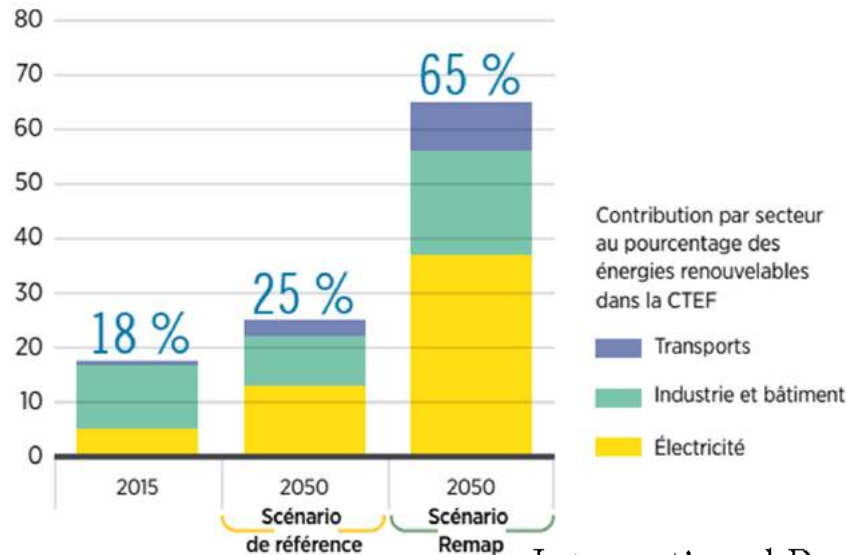
1. Contexte énergétique

Transition énergétique



International Energy Agency

Part des énergies renouvelables dans la CTEF (%)

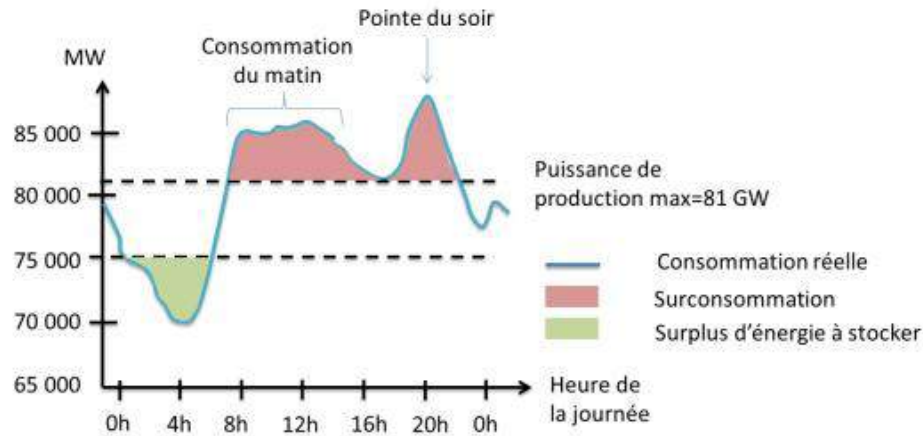


La transition énergétique ne peut se faire qu'à travers le développement à grande échelle des énergies renouvelables et du véhicule électrique

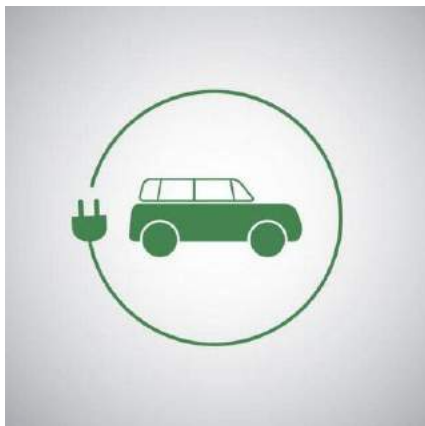
International Renewable Energy Agency:
IRENA

Contexte des travaux

2. Stockage d'énergie



Besoin de stocker l'énergie pour la restituer en temps voulu dans le réseau



*Besoin d'augmenter
l'autonomie des véhicules
électriques*

Besoin de stockage



Station Nour, Maroc

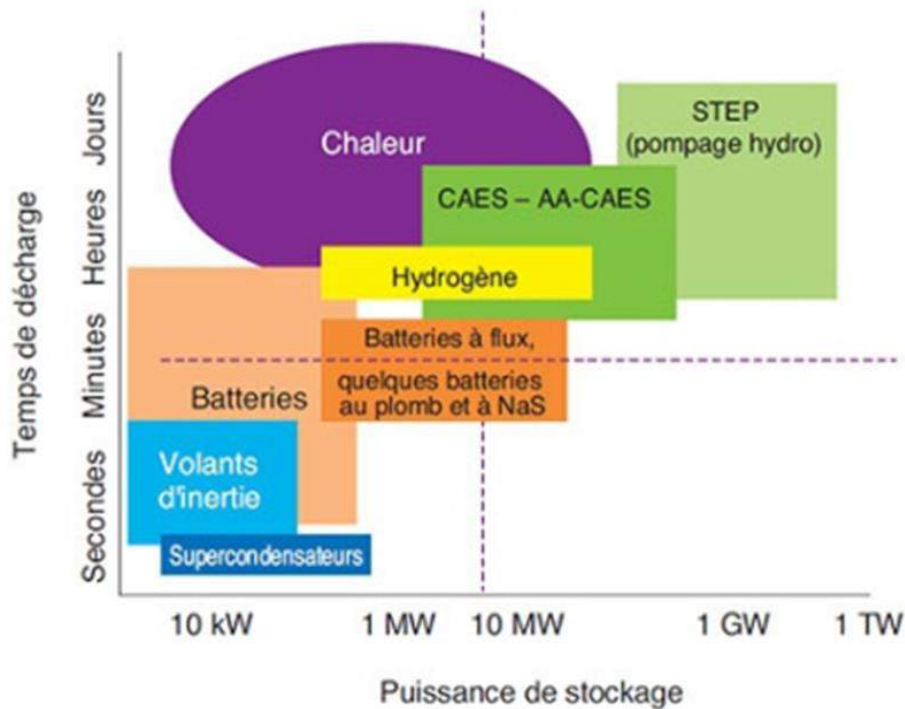


Parc de Saint-Brieuc, France

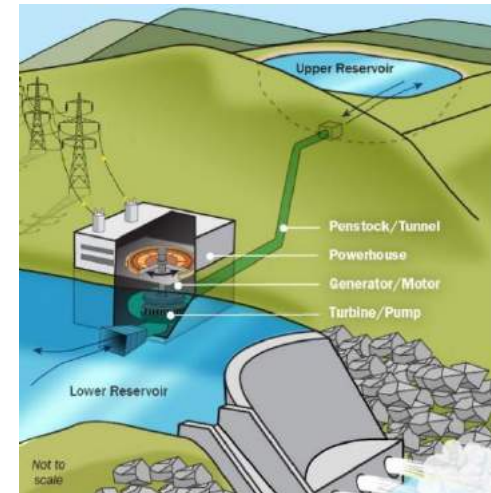
*Besoin de stockage pour les énergies
renouvelables intermittentes*

2. Stockage d'énergie

Les différentes technologies de stockage en fonction de leur puissance et du temps de décharge (autonomie)



Source : IFPEN d'après diverses sources

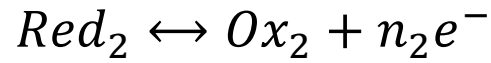


Contexte des travaux

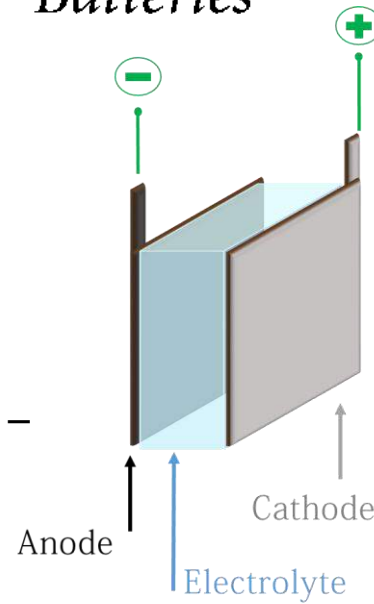
2. Stockage d'énergie

Principe de fonctionnement

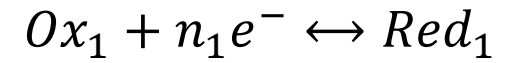
Anode :



Technologies de stockage : Batteries



Cathode :



Applications stationnaires



Transportables



Modulables

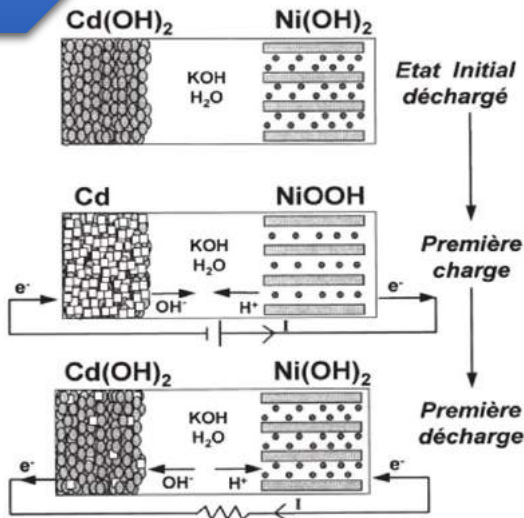


Contexte des travaux

Historique des principaux systèmes de batteries



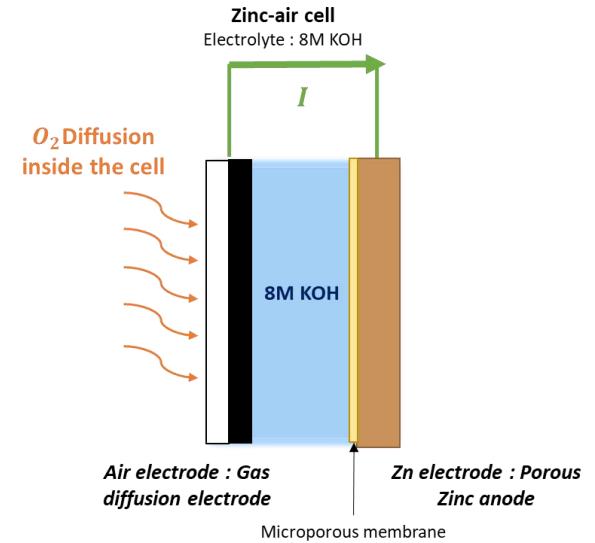
Plomb-acide



1902



Lithium-ion



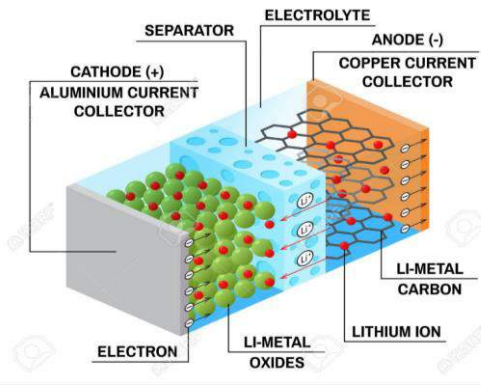
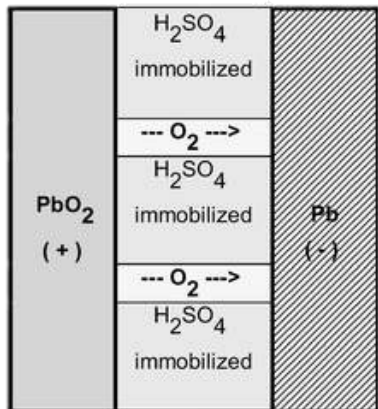
1990

1859

Nickel métal

1960

Métal-air rechargeable



2. Stockage d'énergie



III, Niklas Elmehed. © Nobel Media.
John B. Goodenough
Prize share: 1/3



III, Niklas Elmehed. © Nobel Media.
M. Stanley Whittingham
Prize share: 1/3



III, Niklas Elmehed. © Nobel Media.
Akira Yoshino
Prize share: 1/3



$\sim 250 \text{ Wh/Kg}$

$\sim 350 \text{ W/Kg}$

Avantages

Grande densité d'énergie

Grande densité de puissance

Taille modulable

Durée de vie

Rendement

Inconvénients

Risques thermiques

Impact environnemental

Difficilement recyclables

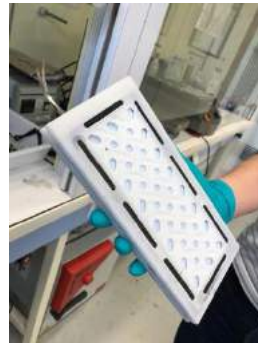
Coûts et complexité de fabrication

Disponibilité des matériaux limitée

Contexte des travaux

3. Batteries Zinc-air

Application visée : Stockage
stationnaire



*Cellule Zinc-Air
(Znr Batteries)*



Assemblage de
plusieurs
cellules



*Module Zinc-Air
(Znr Batteries)*

Avantages

Densité d'énergie 5X supérieure au
Li-ion

Faibles coûts de fabrication

Environnementalement viables

Recyclables

Pas de risques liés à la sécurité

Taille modulable

Disponibilité des matériaux (Zinc
et oxygène de l'atmosphère)

Verrous scientifiques

Durée de vie limitée : Dendrites de zinc

Densité de puissance

Rendement

Rapidité de la charge

Electrode à air bi fonctionnelle

Gestion du milieu bi-phasique

Contexte des travaux

3. Batteries Zinc-air

Batteries Zinc-Air : solution alternative



Cellule Zinc-Air
(Znr Batteries)



Assemblage de
plusieurs
cellules

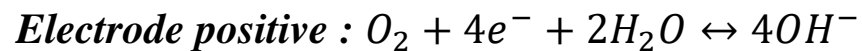
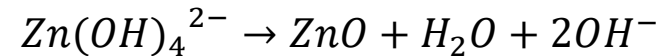
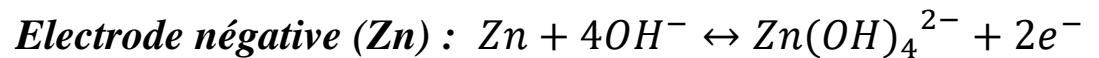
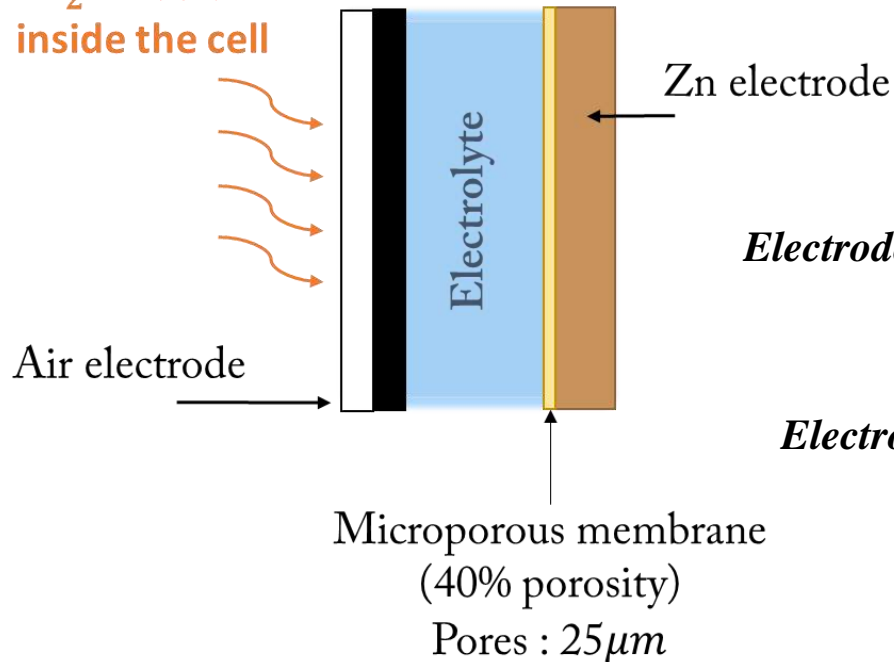


Module Zinc-Air
(Znr Batteries)

Zinc-air cell

Electrolyte : 8M KOH

**O₂ Diffusion
inside the cell**

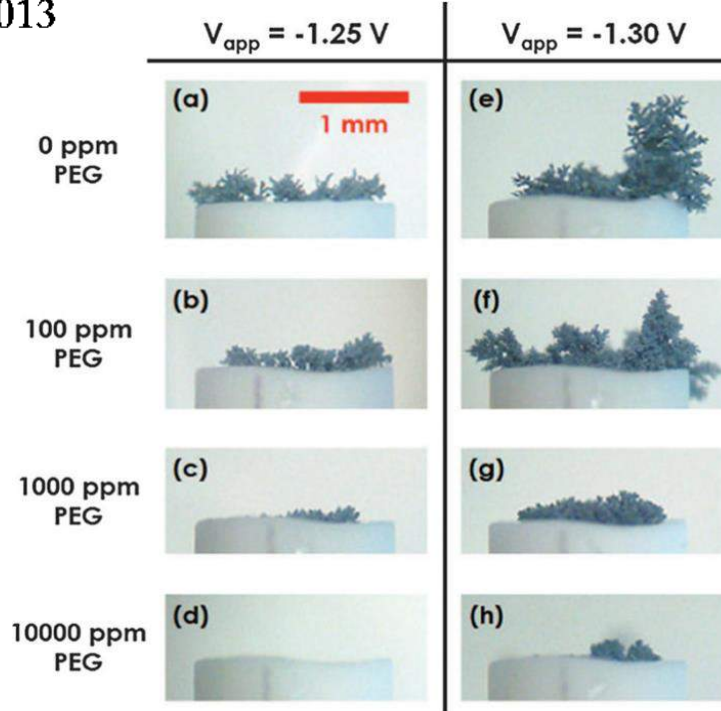


Contexte des travaux

Zinc-Air : Verrous scientifiques

Electrode à air : Dégradation par les bulles

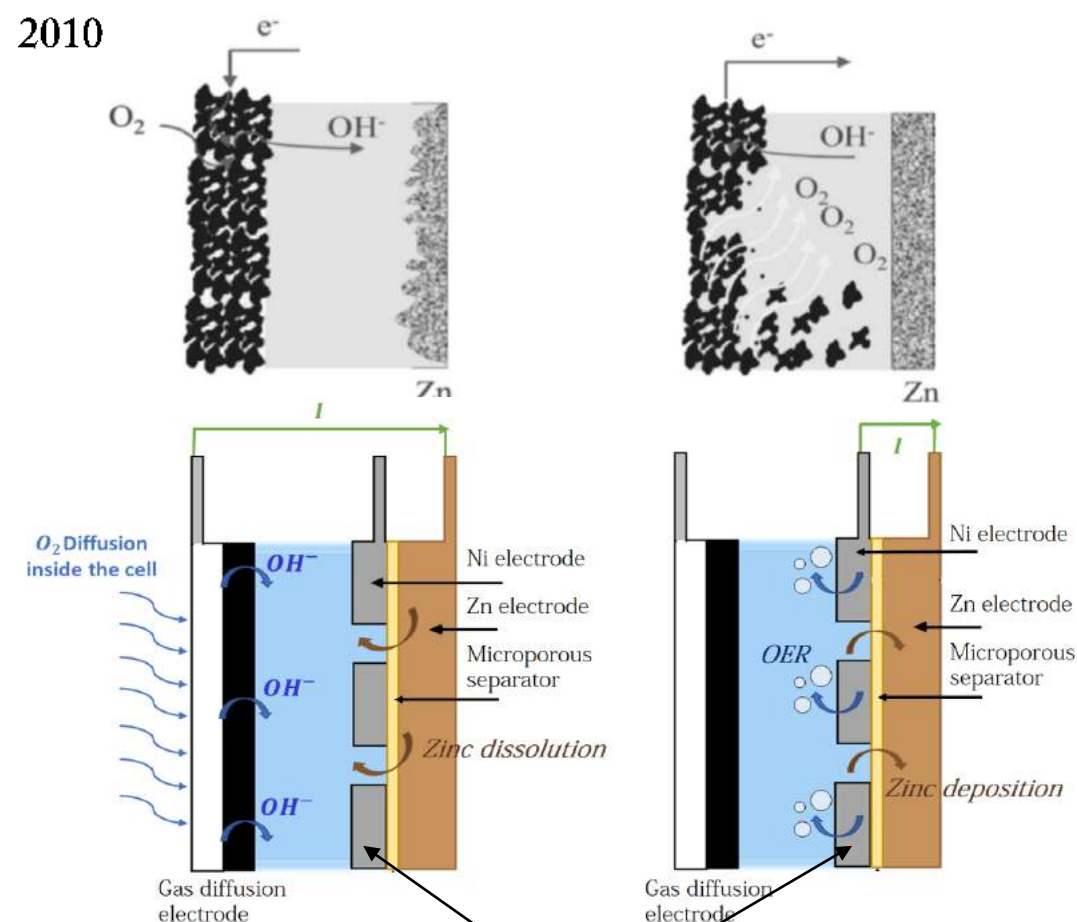
Electrode de Zinc : Formation de dendrites
 Banik et al. 2013



Stevens, Toussaint 2010

Décharge

Charge



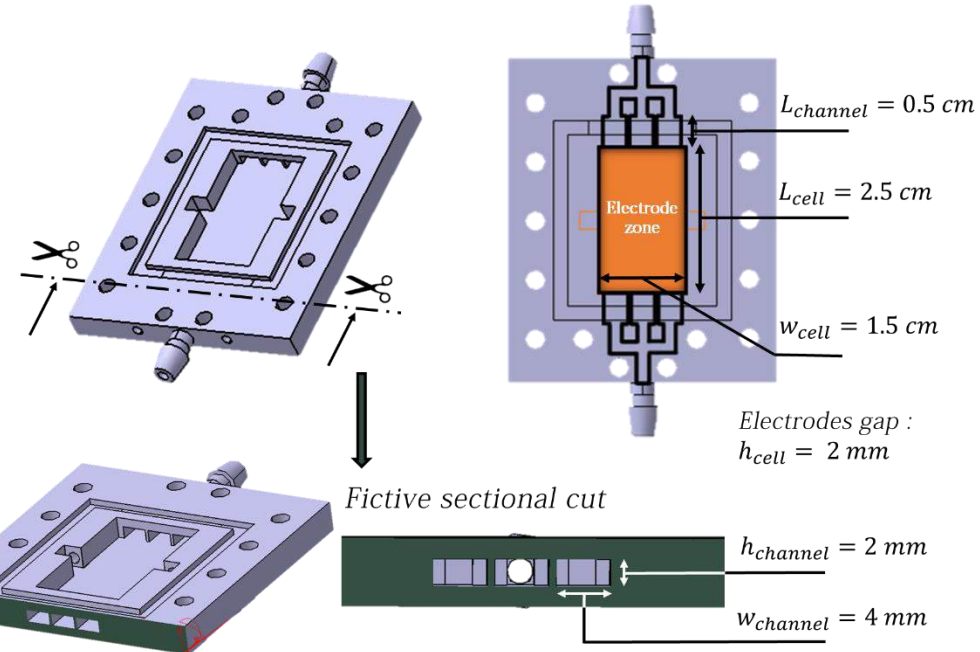
Electrode de zinc poreuse

3^e electrode

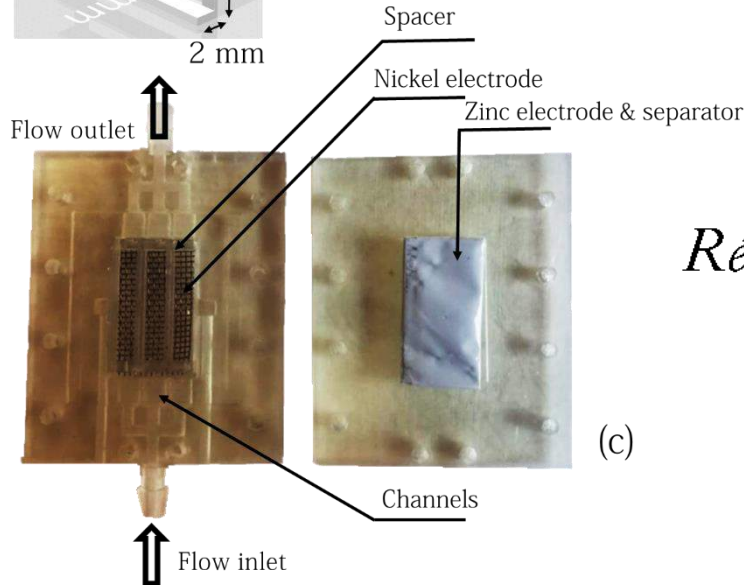
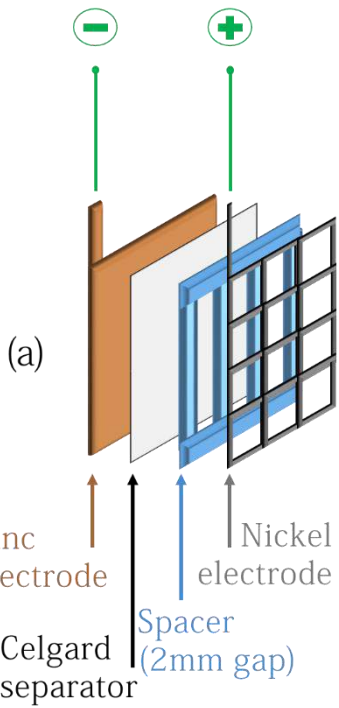
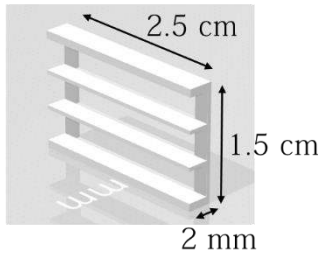
Dispositifs et résultats expérimentaux

1. Dispositifs millifluidiques
2. Résultats expérimentaux
3. Caractérisation par microscopie optique

1. Dispositifs millifluidiques



Spacer CAD sketch :
(horizontal view) (b)



Réalisation par impression 3D
(Stéréolithographie)

Systemes millifluidiques

3 électrodes à dégagement de gaz
étudiées + 1 électrode de zinc

1. Dispositifs millifluidiques

➤ Cellule Zinc-Air en charge :

- Electrode de Nickel à dégagement d'oxygène
- Electrode de zinc

➤ Cellule à électrolyse :

- Electrode de platine à dégagement d'oxygène
- Electrode de Carbone à dégagement d'hydrogène

Electrode :	Epaisseur (mm)	Longueur (cm)	Largeur (cm)	Diamètre du fil (mm)	Maille (µm)
Zinc (plaque)	0.25	2.5	1.5	-	-
Nickel (grille)	-	2.5	1.5	0.24	550
Platine (plaque)	0.25	2.5	1.5	-	-
Carbone (plaque)	0.25	2.5	1.5	-	-

Systemes millifluidiques

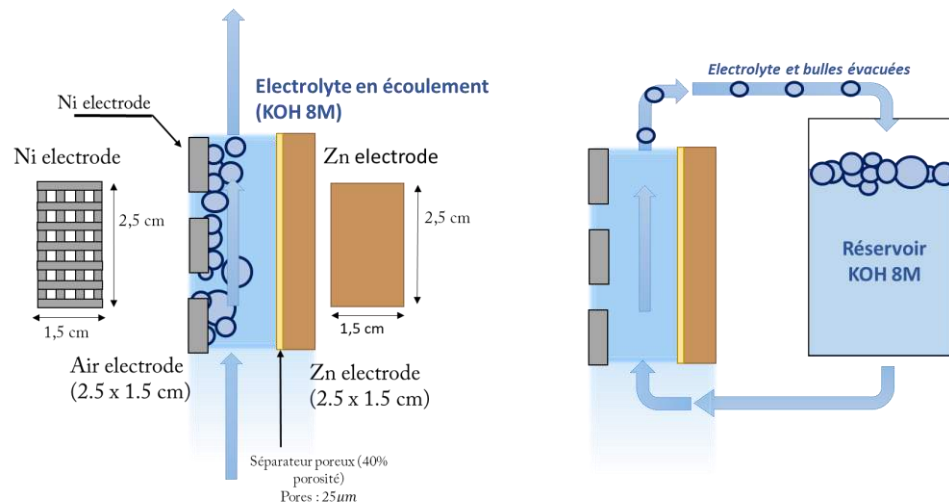
3 électrodes à dégagement de gaz étudiées + 1 électrode de zinc

1. Dispositifs millifluidiques

➤ Cellule Zinc-Air en charge :

- Electrode de Nickel à dégagement d'oxygène
- Electrode de zinc

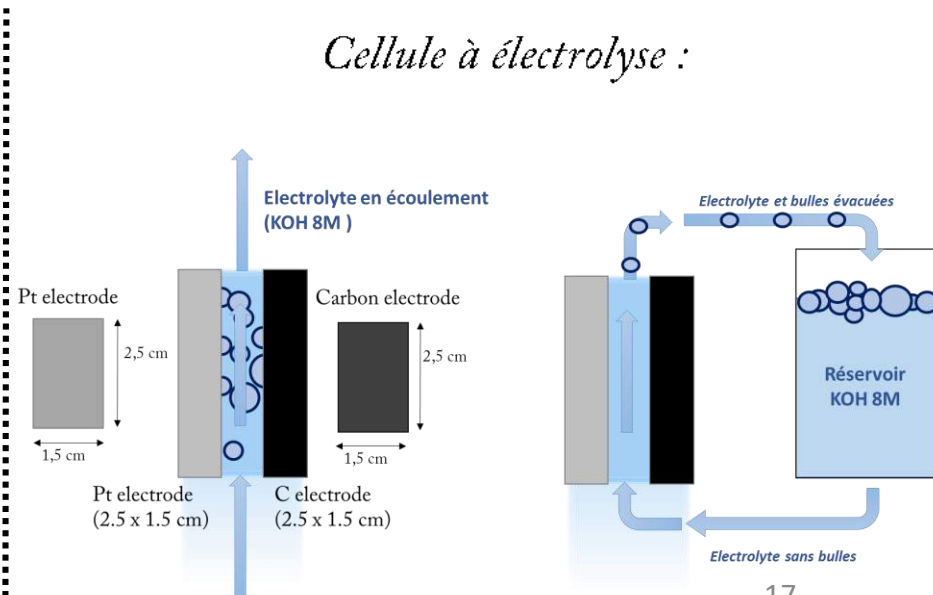
Cellule Zinc-Air en charge :



➤ Cellule à électrolyse :

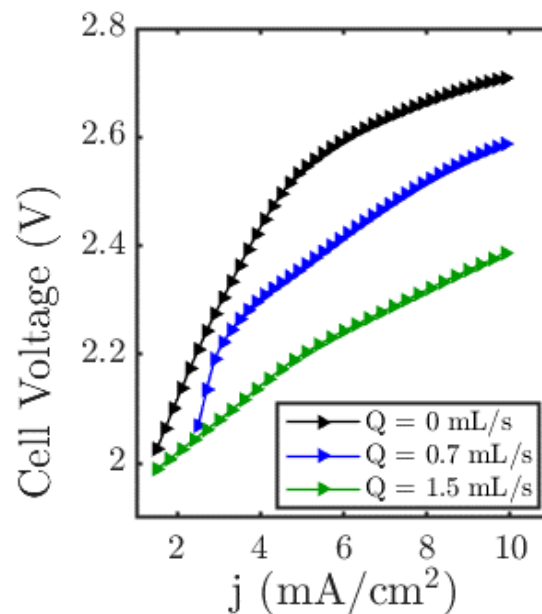
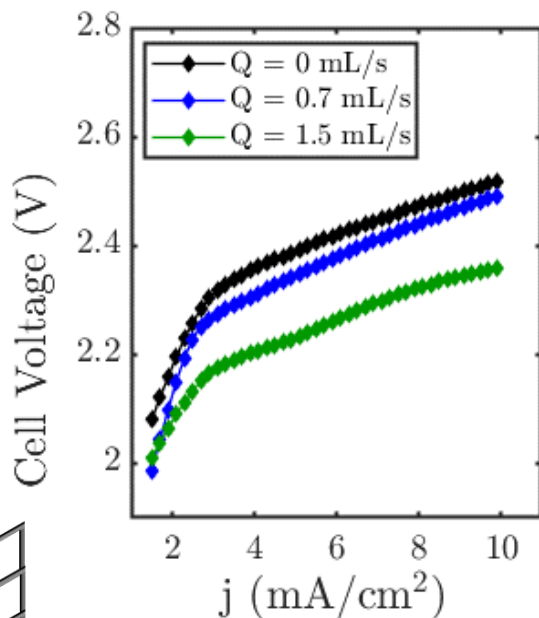
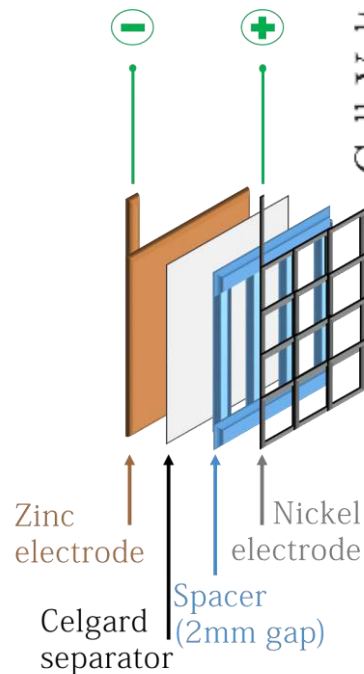
- Electrode de platine à dégagement d'oxygène
- Electrode de Carbone à dégagement d'hydrogène

Cellule à électrolyse :

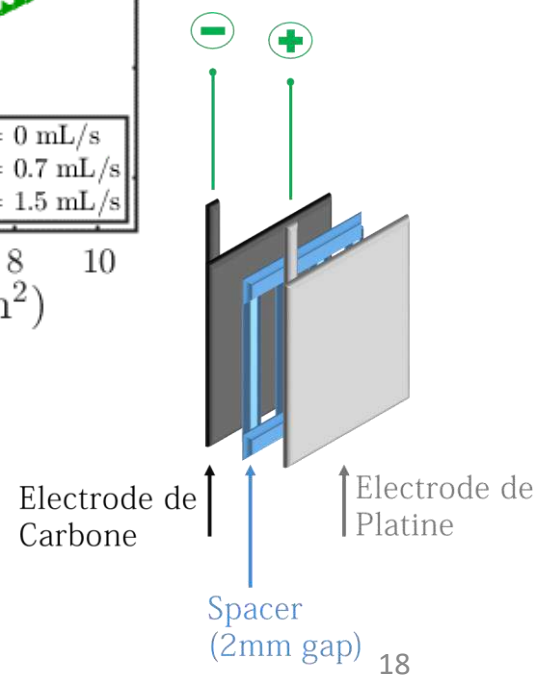


2. Résultats expérimentaux

Cellule Zinc-Air en charge



Cellule à électrolyse



Courant imposé : $j = 3 \text{ mA/cm}^2$

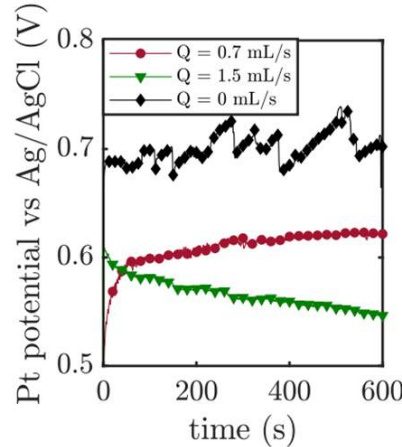
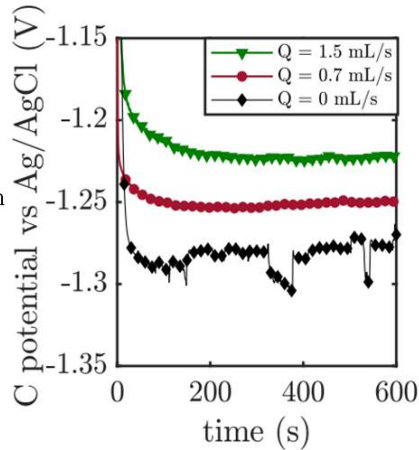
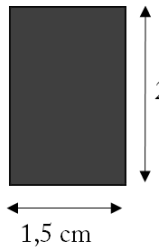
Influence du débit

$$\eta(t) = \frac{RT \ln \left(\frac{IS_0}{I_0 S(t)} \right)}{\alpha n F}$$

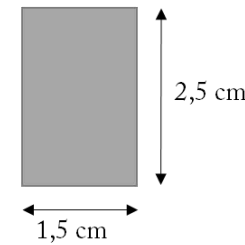
$$\Rightarrow S(t) \searrow \eta(t) \nearrow$$

2. Résultats expérimentaux

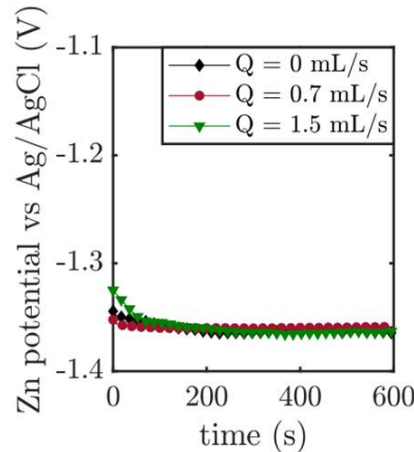
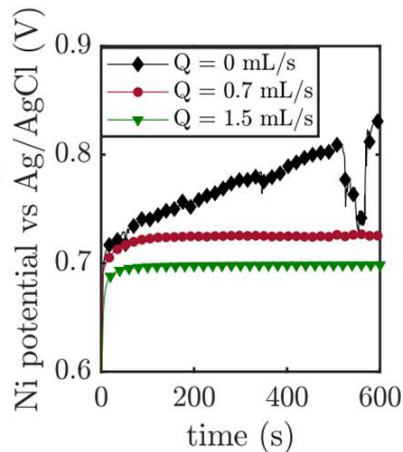
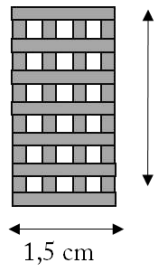
Carbone



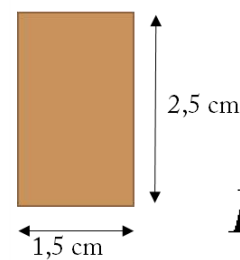
Pt electrode



Nickel



Zn electrode



*Pas d'effet sur
l'électrode de zinc*

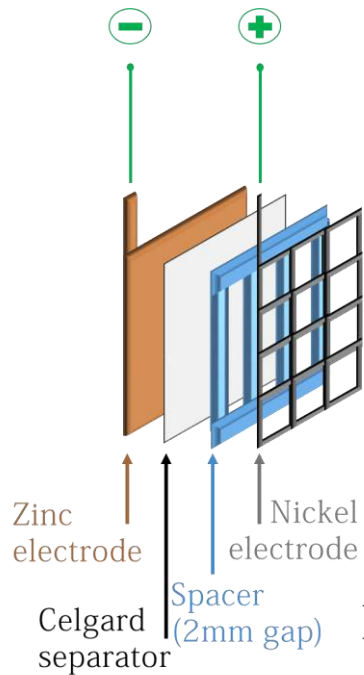
Chronopotentiométrie

Nickel

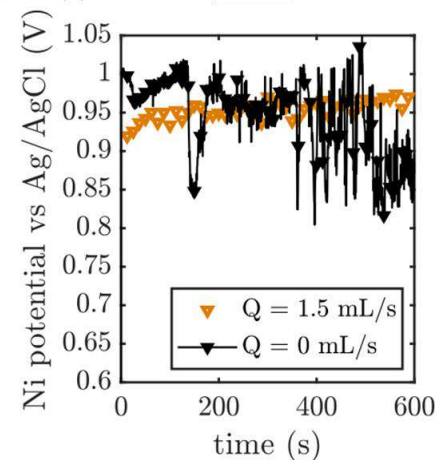
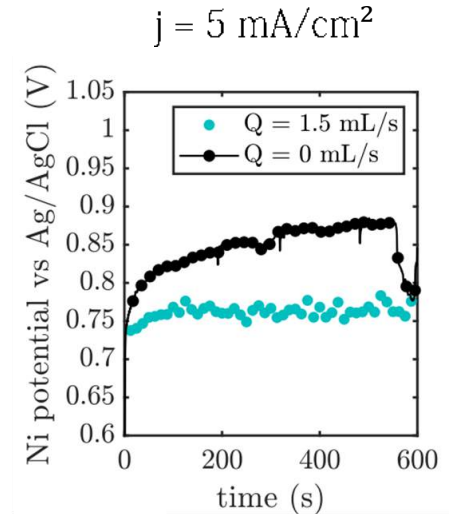
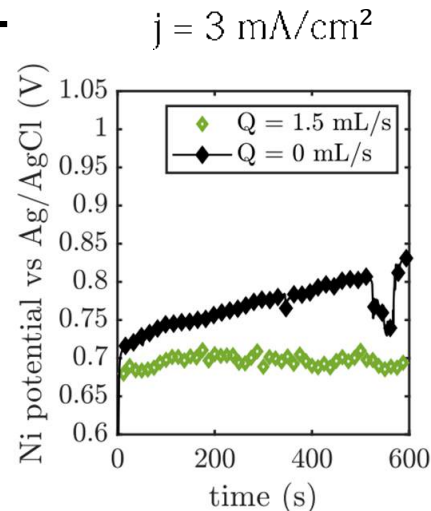
Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

Influence de la densité de courant

2. Résultats expérimentaux



Electrode de Nickel à
dégagement d'oxygène :
Résultats expérimentaux



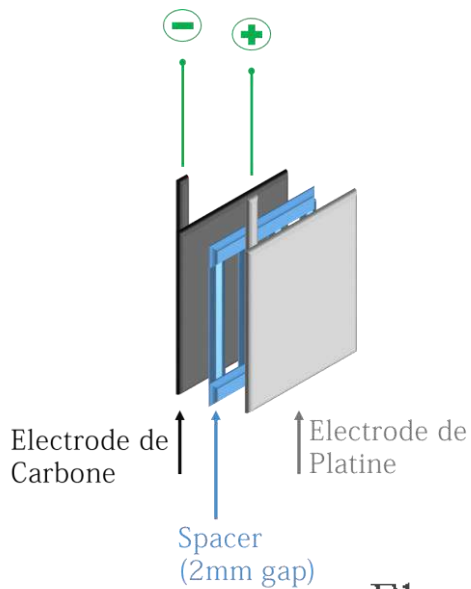
Chronopotentiométrie

Platine

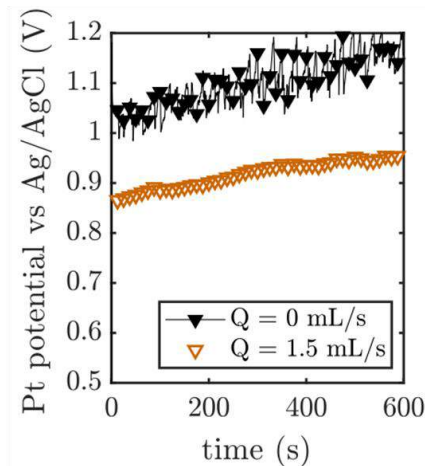
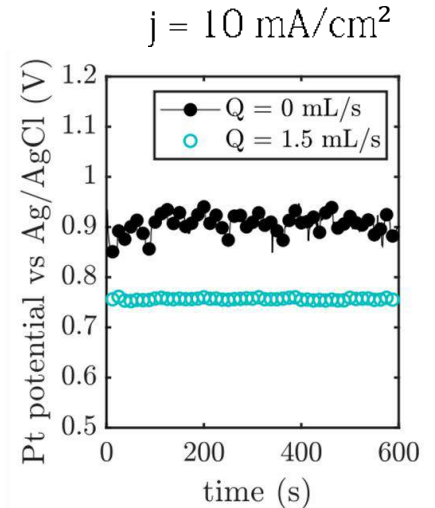
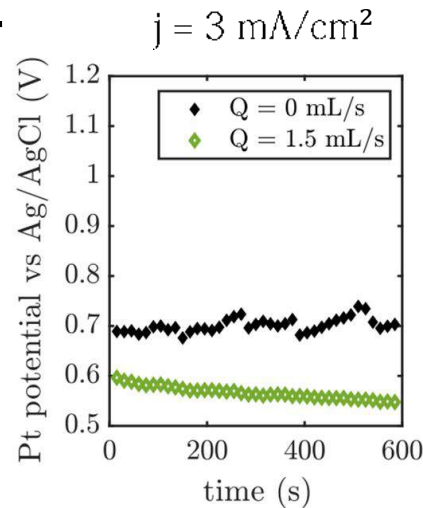
Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

Influence de la densité de courant

2. Résultats expérimentaux



Electrode de Platine à dégagement d'oxygène :
Résultats expérimentaux



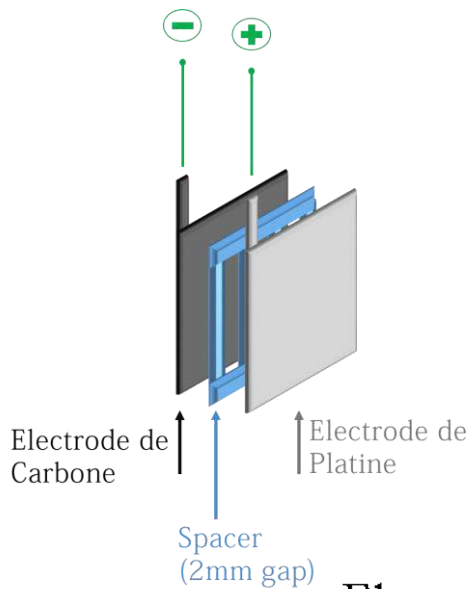
Chronopotentiométrie

Carbone

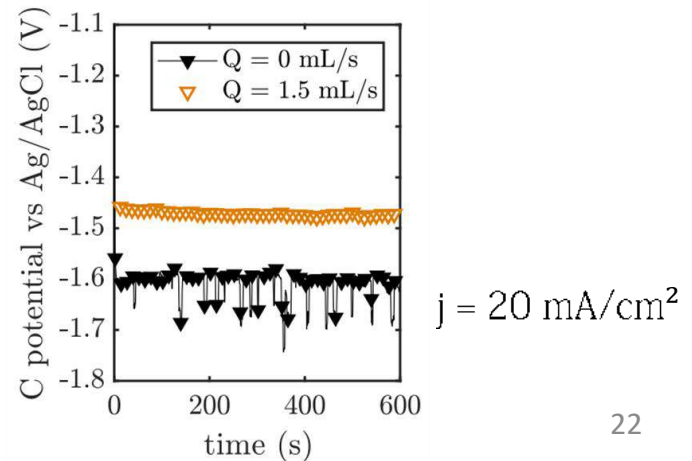
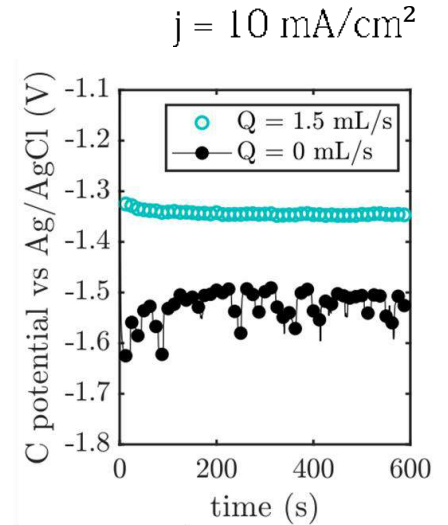
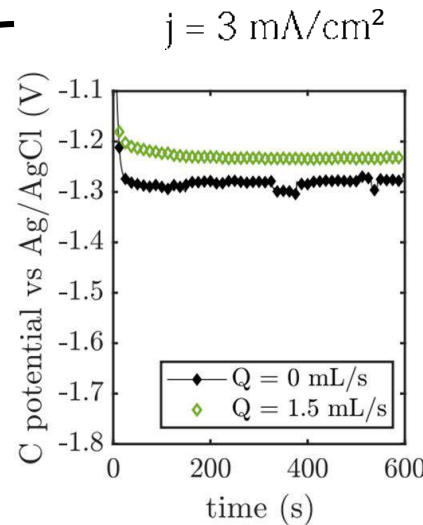
Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

Influence de la densité de courant

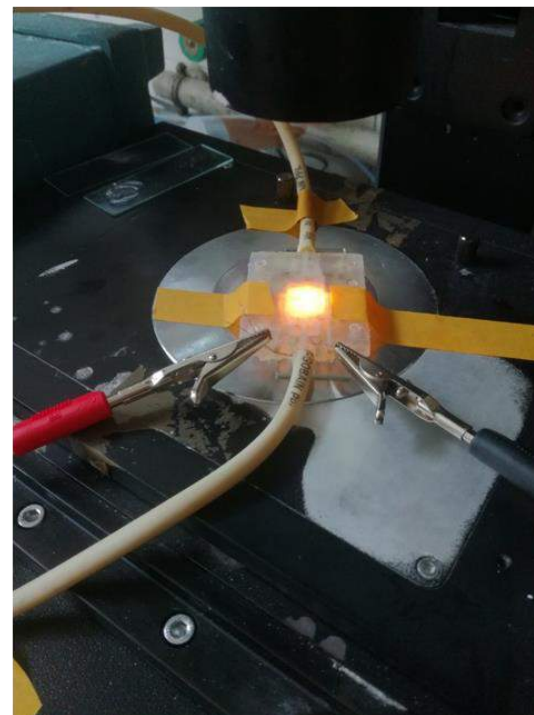
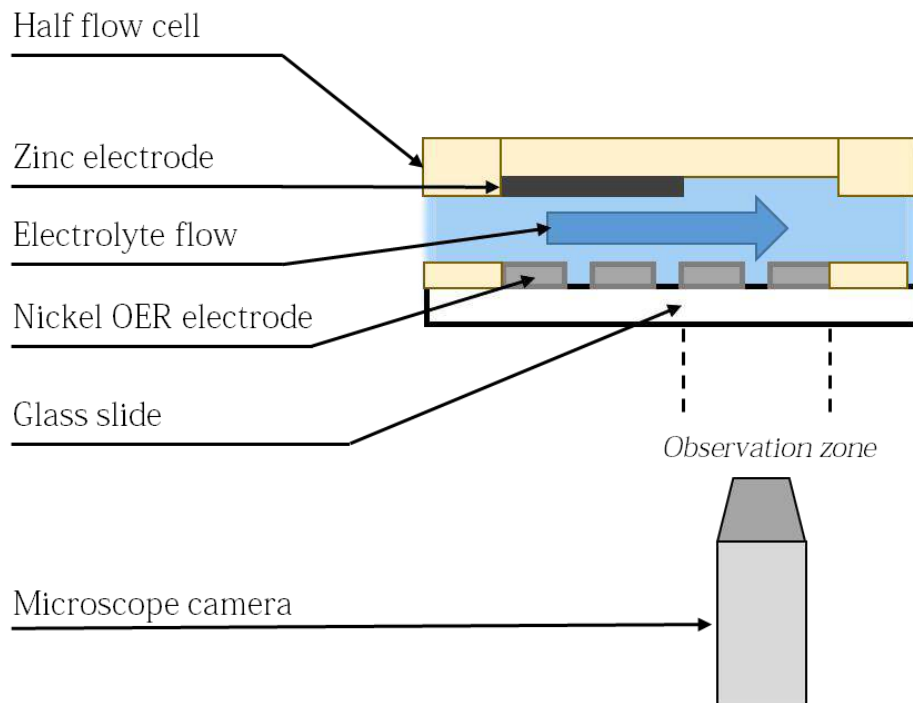
2. Résultats expérimentaux



Electrode de *Carbone* à
dégagement d'hydrogène :
Résultats expérimentaux



3. Caractérisation par microscopie optique

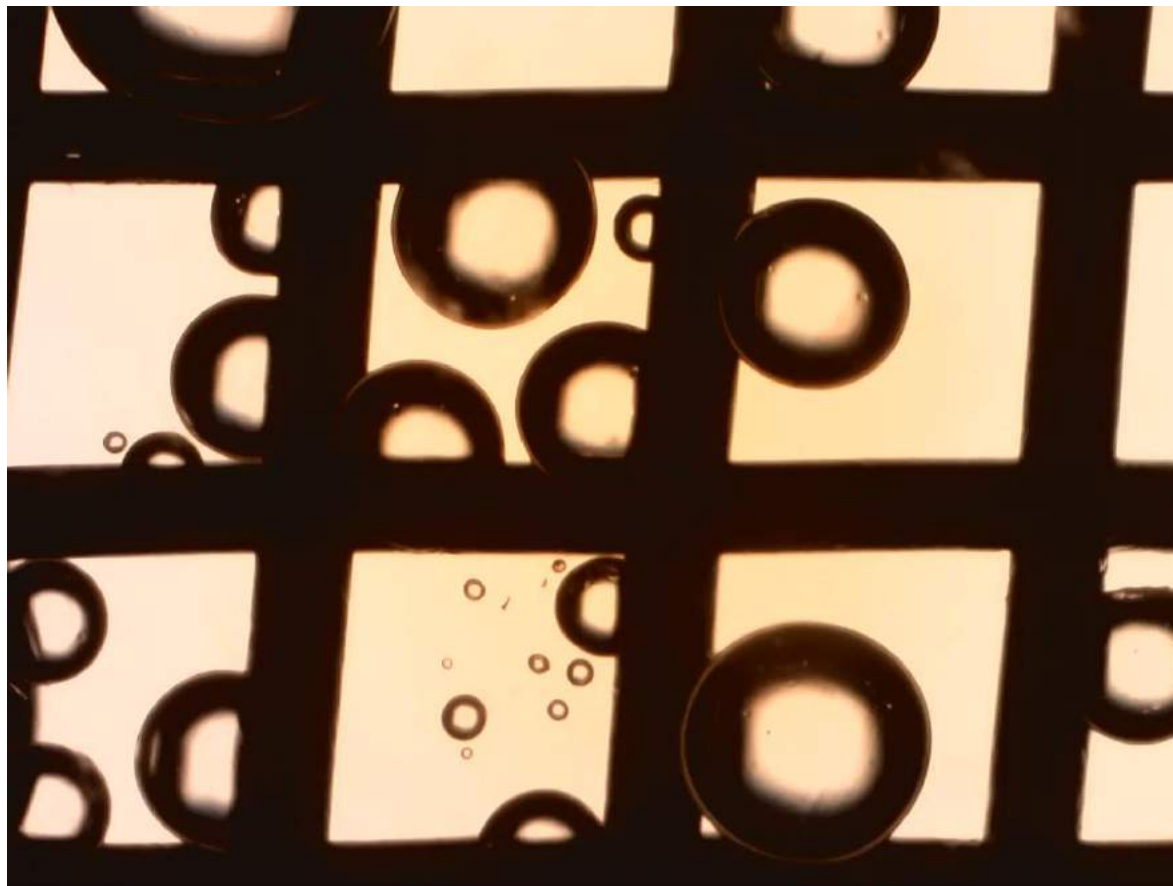


Visualisation par microscopie optique

Electrolyte en régime statique : $Q = 0$ mL/s

Influence de la densité de courant

$$j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$$



Visualisation par microscopie optique

Electrolyte en régime statique : $Q = 0$ mL/s

Influence de la densité de courant

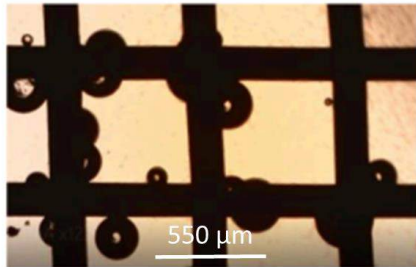
$$j = 5 \text{ mA/cm}^2$$



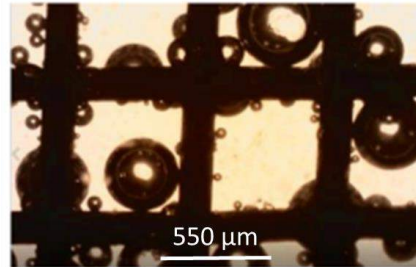
Visualisation par microscopie optique

*Electrolyte en régime statique : $Q = 0$ mL/s
Influence de la densité de courant*

$j = 0,5$ mA/cm²



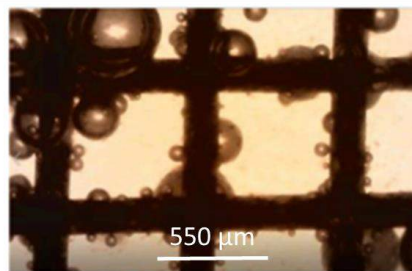
$j = 1$ mA/cm²



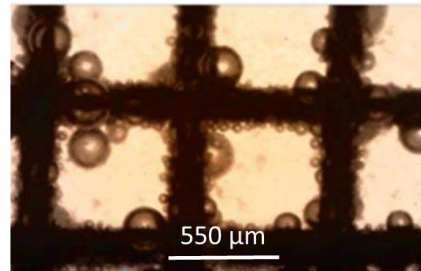
Deux populations de bulles pour $j > 0,5$ mA/cm²

Les bulles de petites tailles quittent l'électrode rapidement (~ 1 s)

Les bulles de grande taille restent attachées sur l'électrode pendant des temps plus longs



$j = 3$ mA/cm²



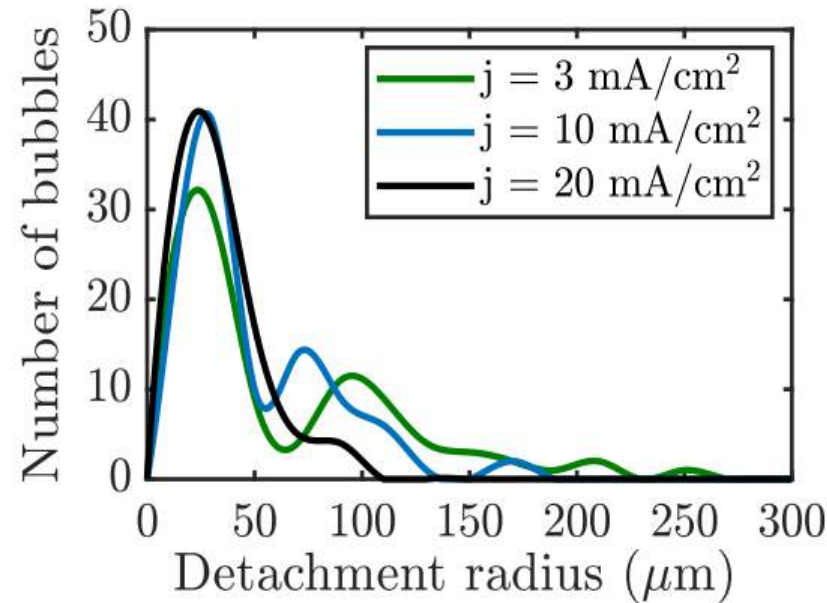
$j = 10$ mA/cm²

Grille de Nickel
Etat stationnaire

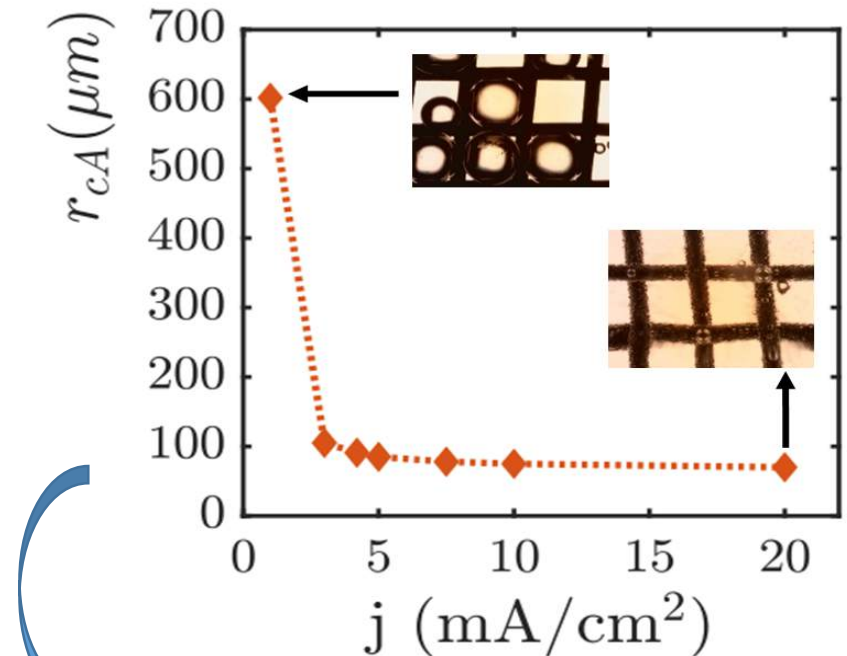
Distribution de la taille et rayon critique

3. Caractérisation par microscopie optique

*Electrolyte en régime statique : $Q = 0$ mL/s
Influence de la densité de courant*



Les bulles de petites tailles ne
présentent pas de dépendance du
rayon critique moyen avec la
densité de courant $r_{cB} \approx 30 \mu\text{m}$



Diminution du rayon critique liée à la
convection induite par la seconde population

Visualisation par microscopie optique

Densité de courant : $J = 3 \text{ mA/cm}^2$

Influence du débit d'électrolyte

$Q = 0 \text{ mL/s}$



Visualisation par microscopie optique

Densité de courant : $J = 3 \text{ mA/cm}^2$

Influence du débit d'électrolyte

$Q = 3 \text{ mL/s}$



Visualisation par microscopie optique

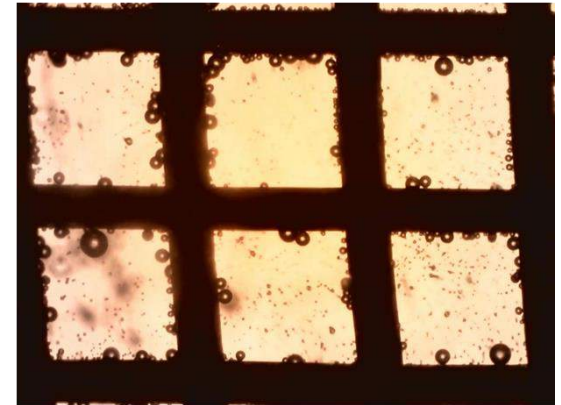
Densité de courant : $J = 3 \text{ mA/cm}^2$

Influence du débit d'électrolyte

$Q = 0 \text{ mL/s}$



$Q = 0,75 \text{ mL/s}$



$Q = 1,5 \text{ mL/s}$



$Q = 3 \text{ mL/s}$



Grossissement X12,5 :

Impact du débit sur les bulles
de grandes tailles

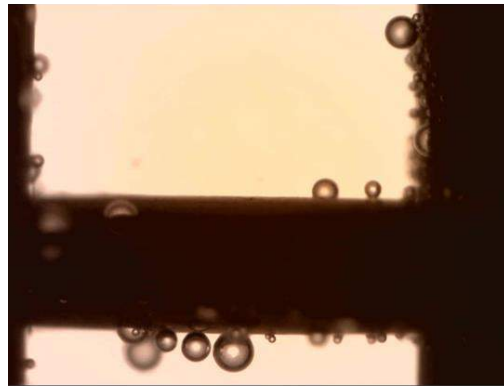
Grille de Nickel
Etat stationnaire

Visualisation par microscopie optique

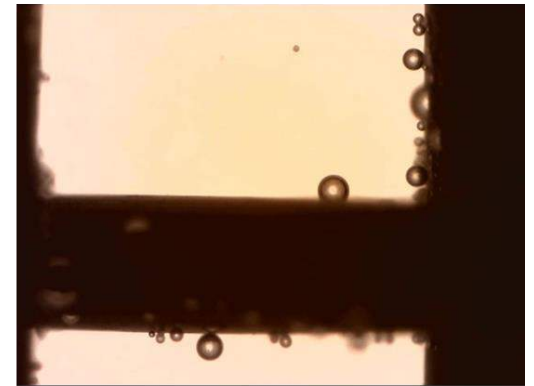
Densité de courant : $J = 3 \text{ mA/cm}^2$

Influence du débit d'électrolyte

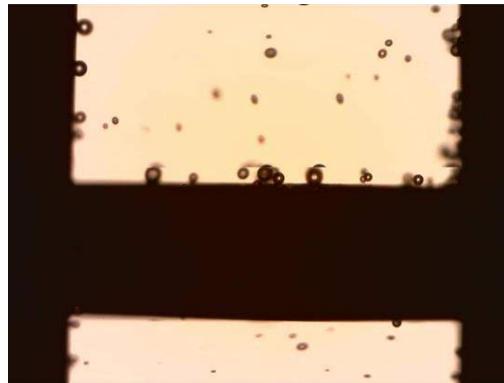
$Q = 0 \text{ mL/s}$



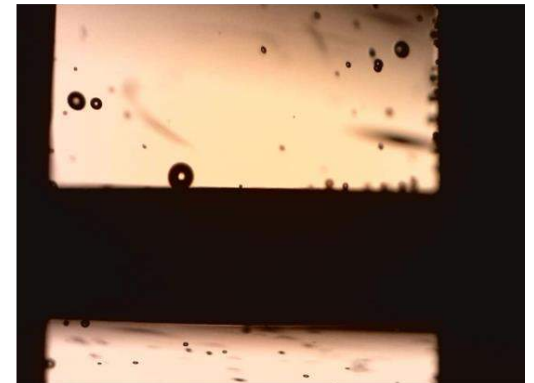
$Q = 0,75 \text{ mL/s}$



$Q = 1,5 \text{ mL/s}$



$Q = 3 \text{ mL/s}$



Grossissement X40 :

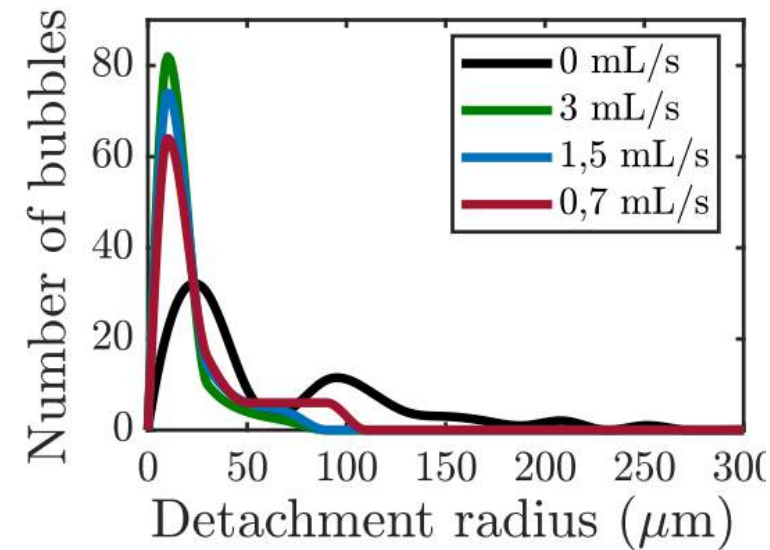
Impact du débit sur les
bulles de petites tailles

Grille de Nickel
Etat stationnaire

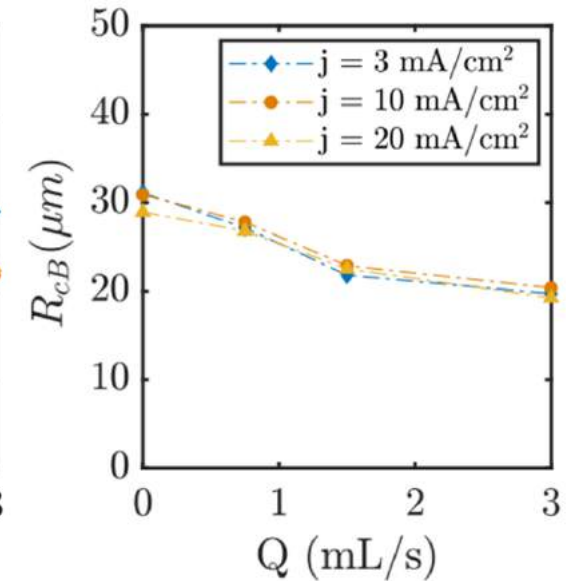
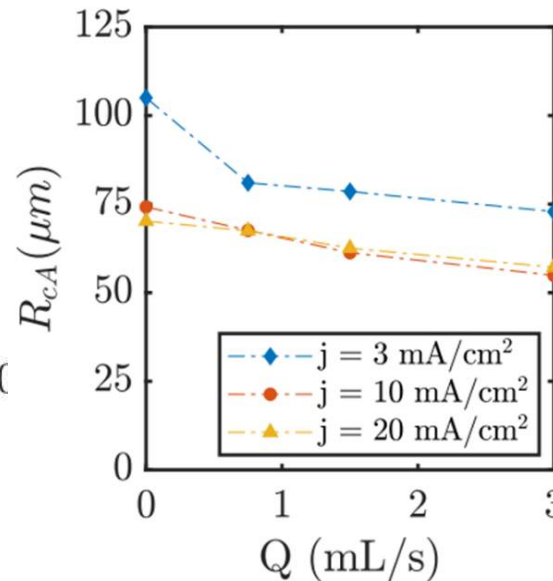
Distribution de la taille et rayon critique

3. Caractérisation par microscopie optique

Influence du débit d'électrolyte



Pop. A (grandes bulles) Pop. B (petites bulles)



L'augmentation du débit réduit les rayons critique de décrochage des bulles de chaque population et fait tendre la distribution en taille vers une distribution unimodale.

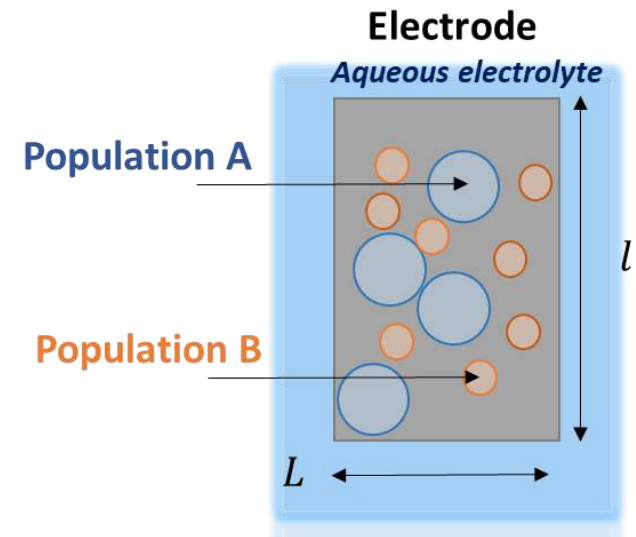
Modélisation analytique et simulation numérique

1. Principe et hypothèses de modélisation
2. Résultats de modélisation
3. Analyse des résultats du modèle
4. Simulation numérique

Hypothèses de modélisation

1. Principe et hypothèses de modélisation

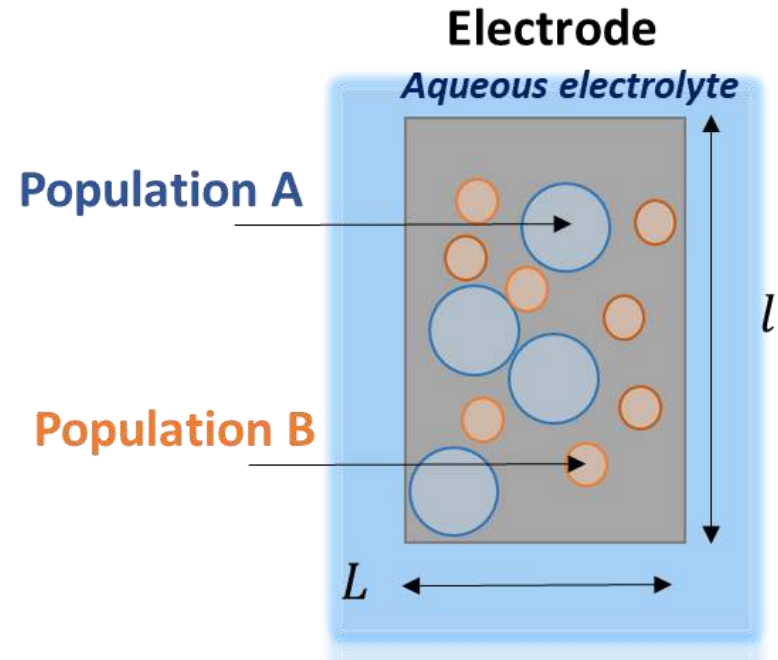
- 2 populations de bulles sont considérées,
- La coalescence n'est pas considérée,
- Le rayon des bulles de chaque population est égal aux rayons critiques,
- Le volume d'oxygène produit augmentant le nombre de bulles en surface suit la loi de Faraday



1. Principe et hypothèses de modélisation

3 processus gouvernent l'évolution du nombre de bulles
 $Nb_A(t)$ et $Nb_B(t)$ en surface

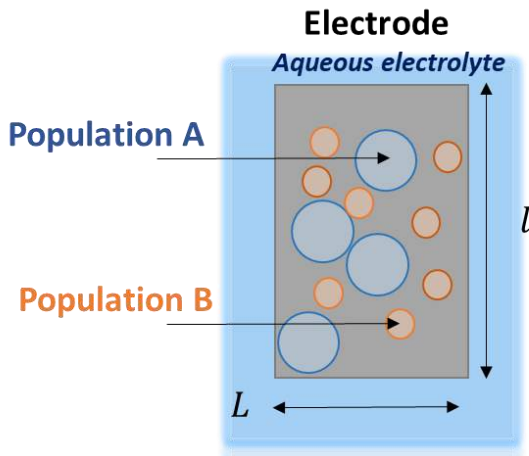
1. Production Faradique des bulles
2. Evacuation naturelle des bulles
3. Évacuation forcée par l'écoulement



Systeme d'équations

Bilan du nombre de bulles :

1. Principe et hypothèses de modélisation



$$\frac{dNb_A(t)}{dt} = \alpha_A(I) - \beta_A(I)Nb_A - \gamma_A(I)QNb_A$$

$$\frac{dNb_B(t)}{dt} = \alpha_B(I) - \beta_B(I)Nb_B - \gamma_B(I)QNb_B$$

$\alpha_{A,B}$: Paramètres de production de bulles

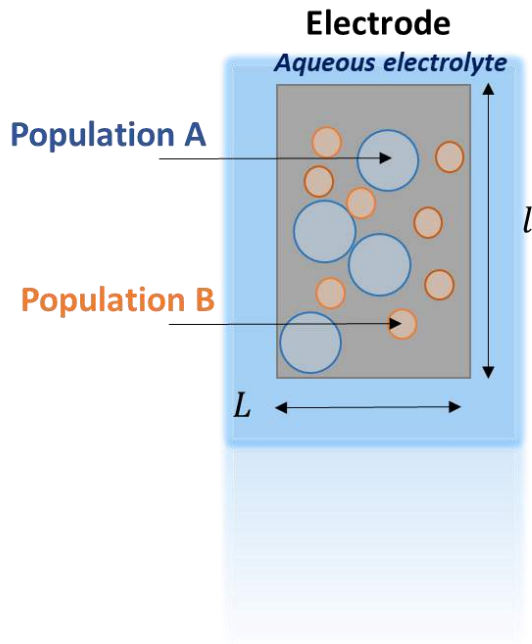
$\beta_{A,B}$: Paramètres d'évacuation naturelle

$\gamma_{A,B}$: Paramètres d'évacuation forcée

Conservation du volume de gaz produit par processus Faradique :

$$\frac{dVol_{O_2}(t)}{dt} = \frac{Vol_m I}{nF} = \alpha_A(I)Vol_A + \alpha_B(I)Vol_B$$

1. Principe et hypothèses
de modélisation



Calcul de la surface active et du potentiel électrique

$$S(t) = S_0 - Nb_A(t)S_A - Nb_B(t)S_B$$

Relation de Butler-Volmer :

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\alpha_0 F} \ln \left(\frac{IS_0}{I_0 S(t)} \right)$$

$$E = E^0 + \underbrace{\frac{RT}{n\alpha_0 F} \ln \left(\frac{S_0}{S(t)} \right)}_{\text{Surtension liée à la présence de bulles recouvrant la surface}} + \frac{RT}{n\alpha_0 F} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

*Surtension liée à la
présence de bulles
recouvrant la surface*

α_0 et I_0 : Paramètres de TAFEL

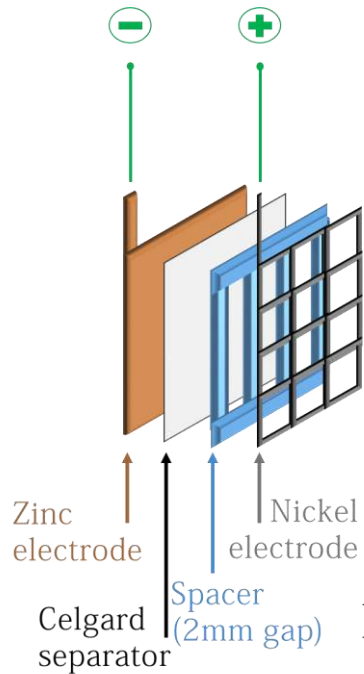
Validation du modèle

Nickel

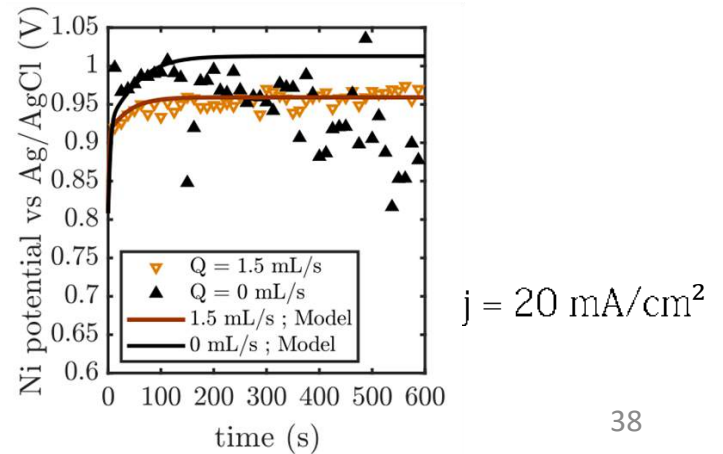
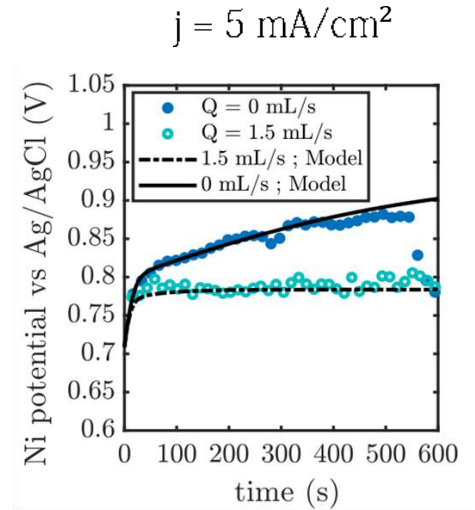
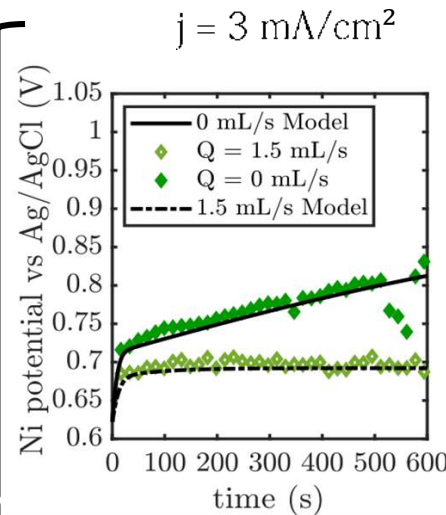
Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

Influence de la densité de courant

2. Résultats de modélisation



Electrode de Nickel à dégagement d'oxygène :
 Comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation



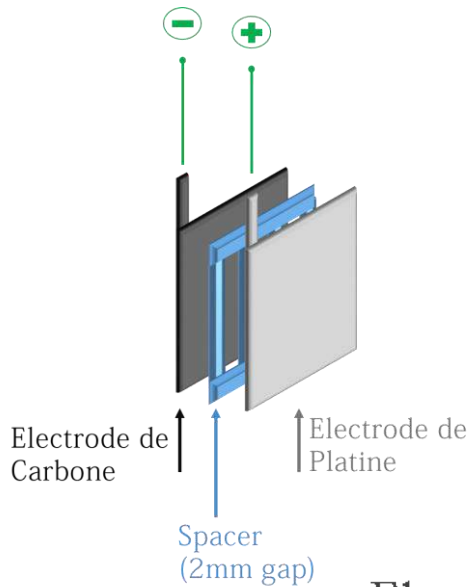
Validation du modèle

Platine

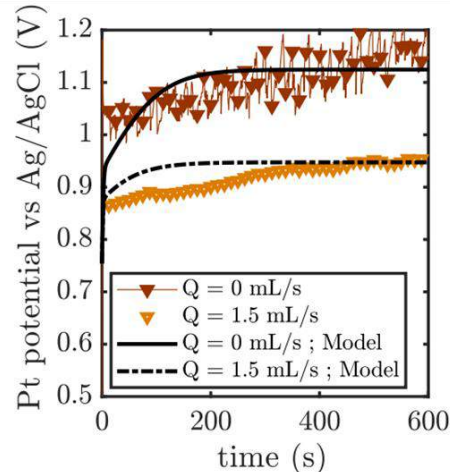
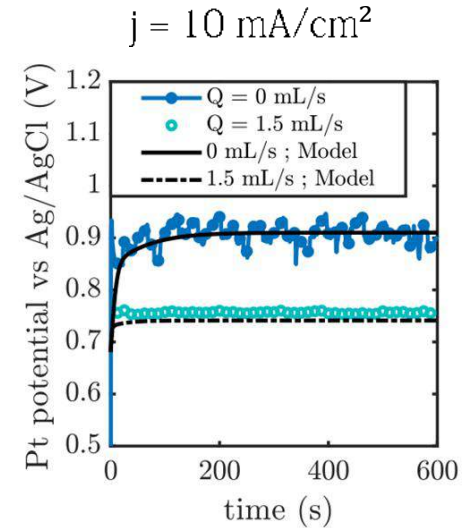
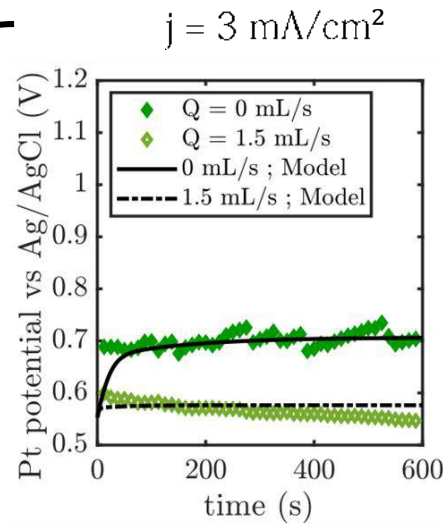
Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

Influence de la densité de courant

2. Résultats de modélisation



Electrode de Platine à dégagement d'oxygène :
Comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation



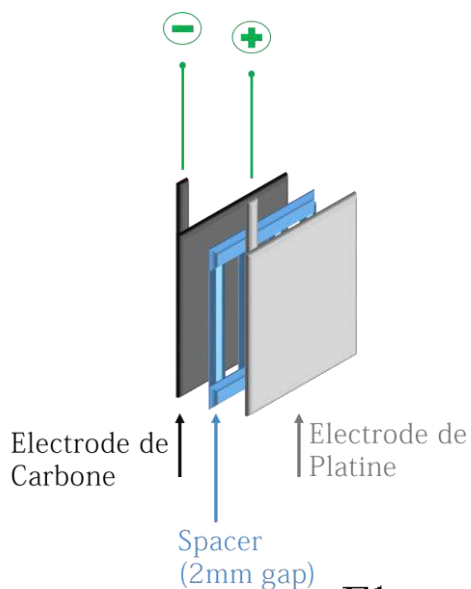
Validation du modèle

Carbone

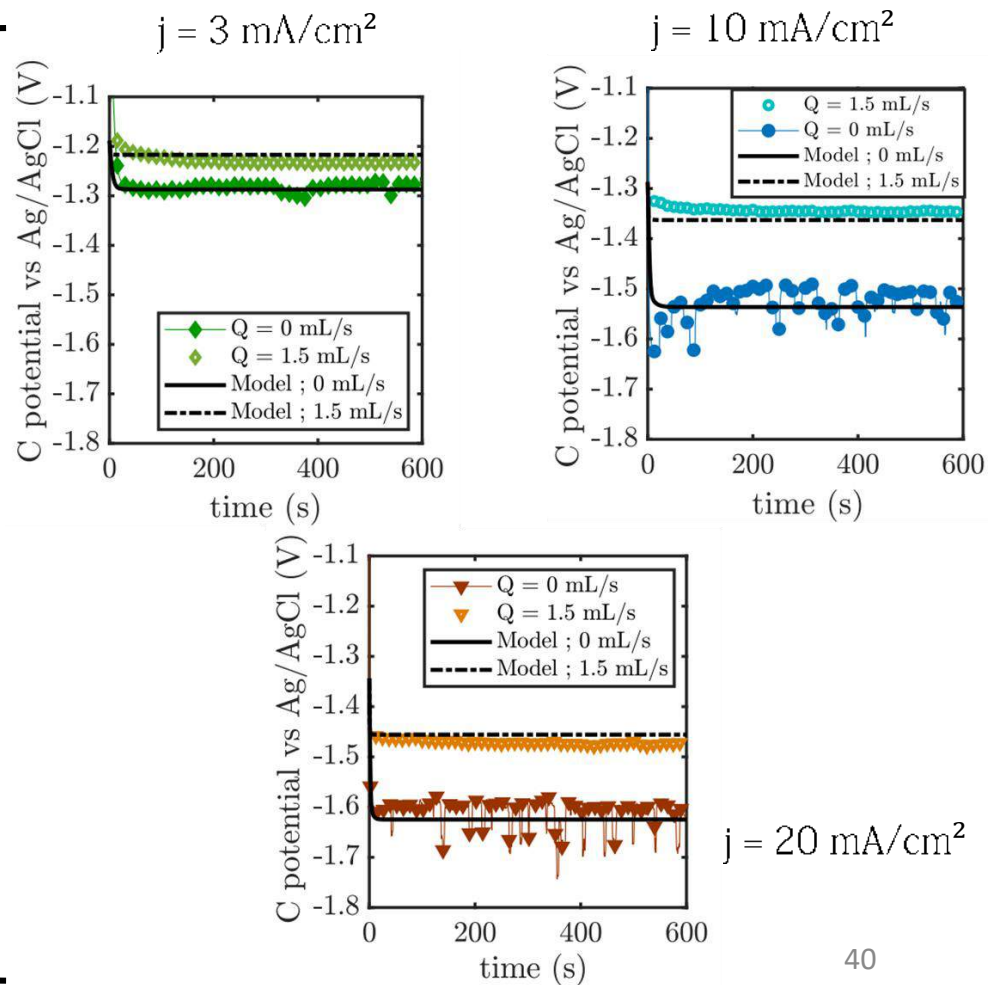
Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

Influence de la densité de courant

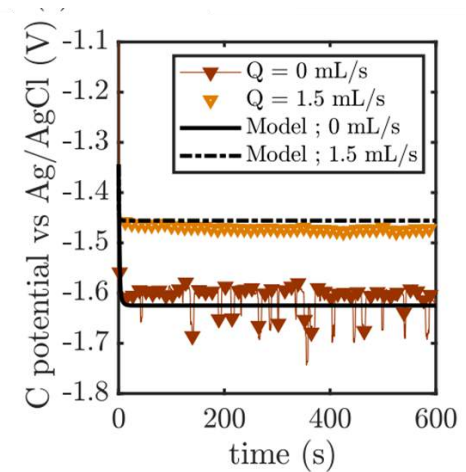
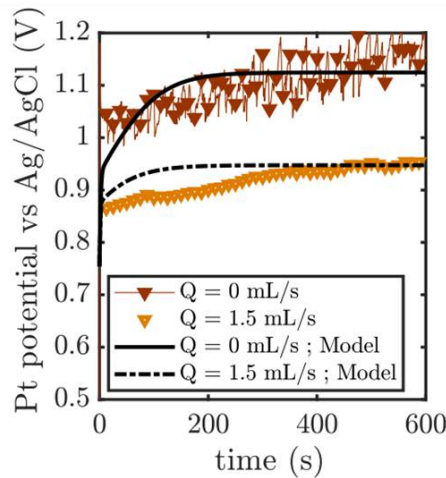
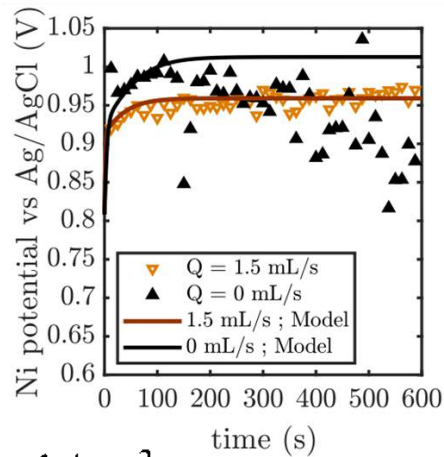
2. Résultats de modélisation



Electrode de Carbone à dégagement d'hydrogène :
 Comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation



Le Modèle analytique ne permet pas de prédire les instabilités observées à fortes densités de courant



$$j = 20 \text{ mA/cm}^2$$

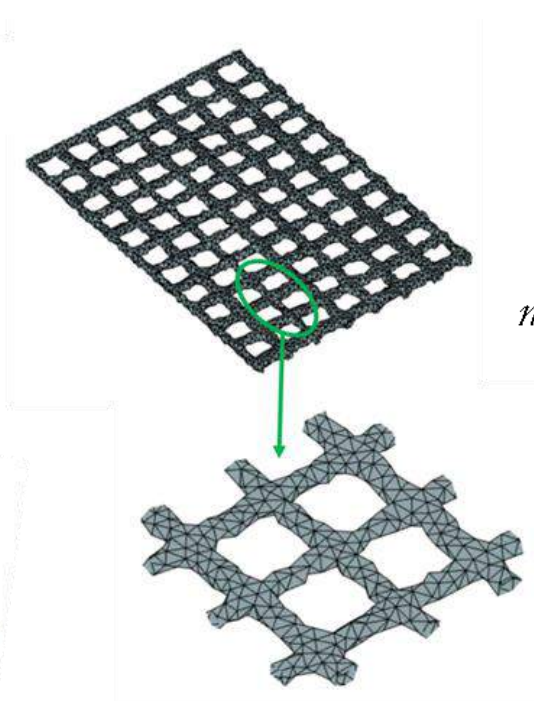
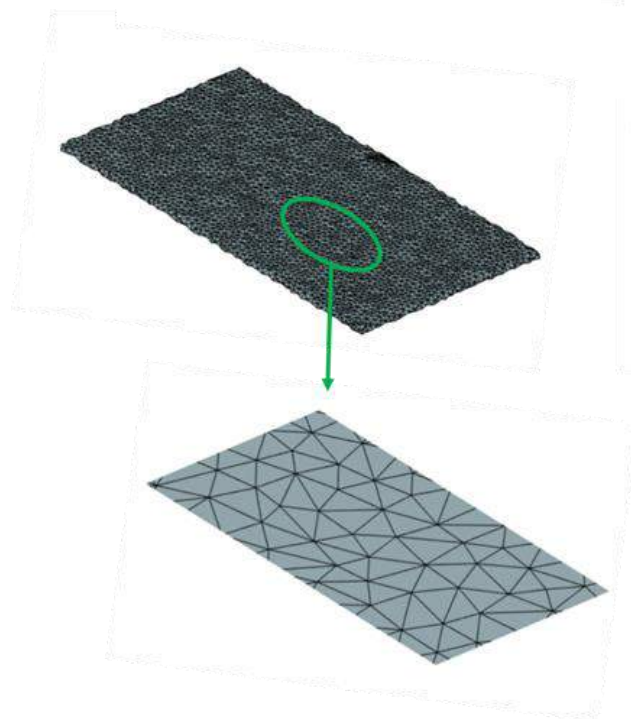
Une méthode numérique permet de reproduire ces comportements par l'introduction d'une approche probabiliste de décrochage de bulles

Approche numérique

4. Simulation numérique

- Maillage de la surface de l'électrode par triangulation de Delaunay,
- Chaque élément de maillage est considéré comme un site de nucléation
- Le caractère bimodal des bulles est introduit par la séparation des sites actifs en deux types.

Maillage des électrode :



*Le nombre d'éléments de
maillage correspond au nombre
de sites actifs*

Approche numérique

Introduction de la dimension probabiliste

4. Simulation numérique

Loi Normale :

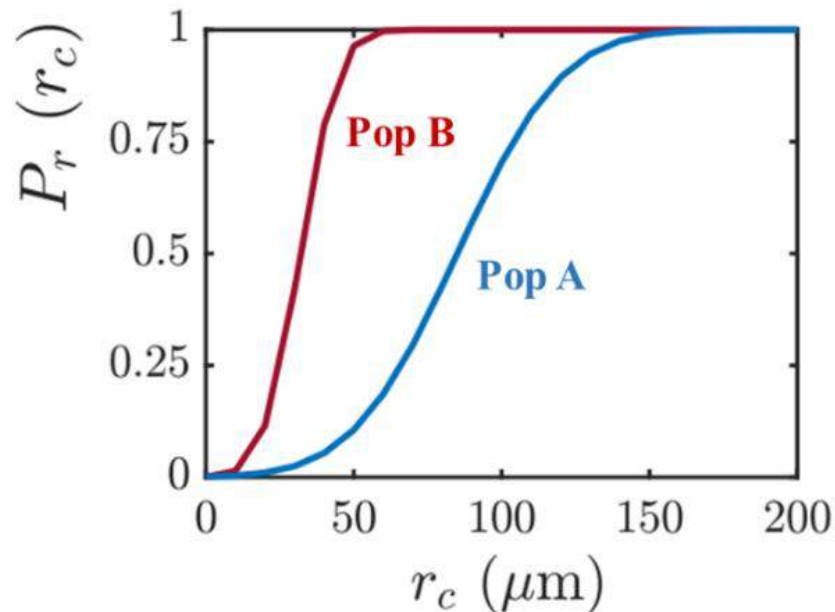
Densité de probabilité

$$P(r) \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma) \quad f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

*Probabilité de décrochage :
fonction de répartition :*

$$Pr(r) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{r - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right)$$

2 Populations de bulles => 2 Lois Normales indépendantes associées à chaque type de site actif



Paramètres de simulation : moyenne μ (rayon critique moyen mesuré), et écart-type σ

4. Simulation numérique

Calcul de la surface à partir des surfaces de chaque élément i

$$S_{tot} = \sum S_i$$

$$t = t + dt$$

Calcul des courants locaux :

$$I_i = j S_i$$

Calcul du volume d'oxygène sur chaque élément i

$$\frac{dVol_{O_2_i}(t)}{dt} = \frac{Vol_m I_i}{nF}$$

Calcul du rayon de bulle sur chaque élément i

$$r_i = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{dVol_{O_2_i}(t)}{dt}}$$

Test probabiliste de décrochage

$$\text{Si } K_i < P_i(r_i)$$

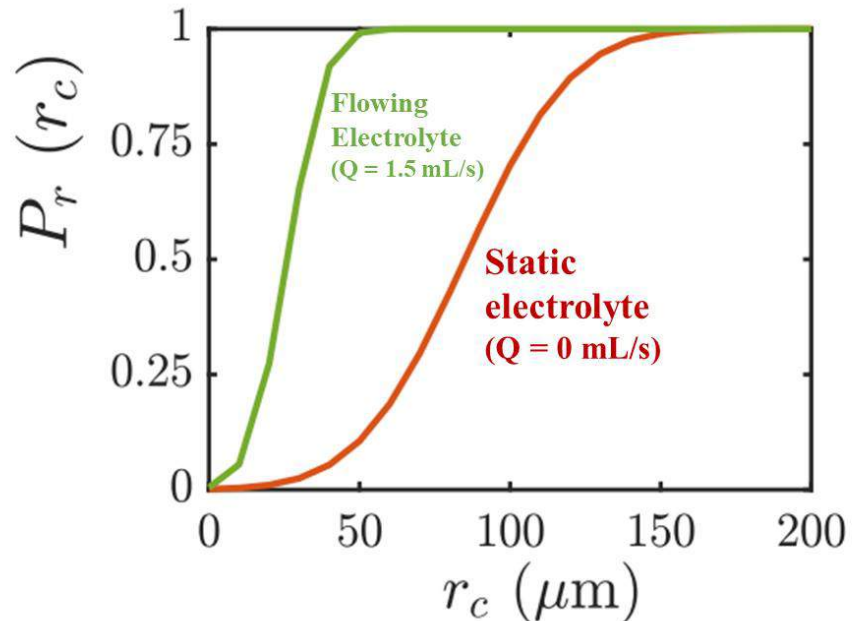
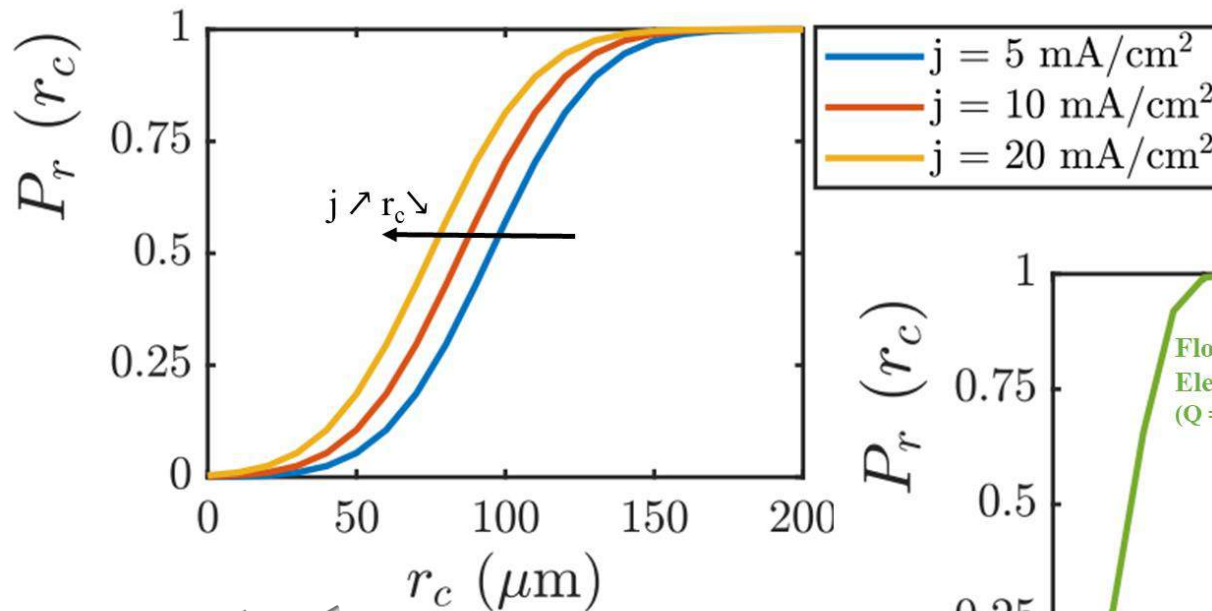
Décrochage $\Rightarrow r_i = 0$

Calcul des surface de chaque élément i en prenant en compte le masquage local des bulles

$$S_i \leftarrow S_i - S_{m_i}$$

Influence du courant et du débit sur la loi de probabilité

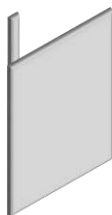
4. Simulation numérique



Electrode de Platine

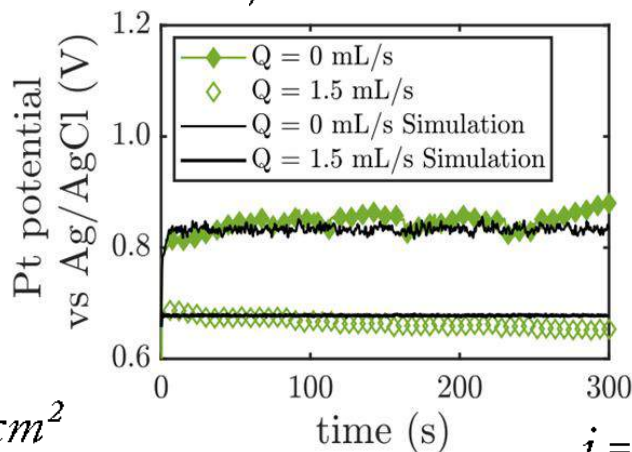
Comparaison des résultats de simulation numérique avec l'expérience

4. Simulation numérique

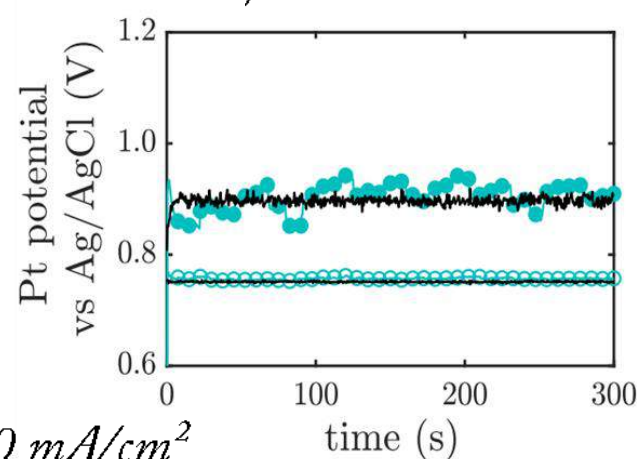


Electrode de Platine

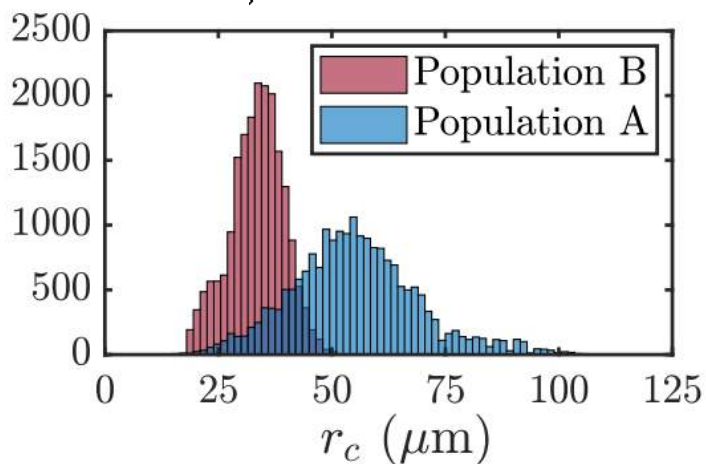
$j = 3 \text{ mA/cm}^2$



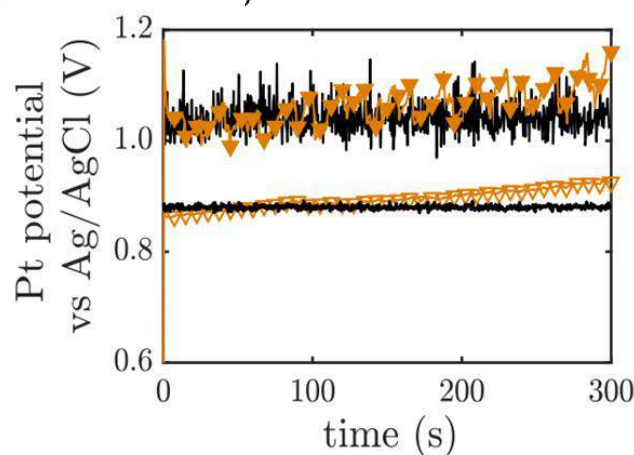
$j = 10 \text{ mA/cm}^2$



$j = 10 \text{ mA/cm}^2$



$j = 20 \text{ mA/cm}^2$



Optimisation énergétique

1. Gain énergétique et pertes de charges
2. Exploitation énergétique du modèle analytique
3. Optimisation géométrique de l'écoulement

Gain Energétique

$$\mathcal{P}_{net} = \mathcal{P}_{gain} - \mathcal{P}_h$$

1. Gain énergétique et pertes de charges

Gain énergétique lié à la réduction
du potentiel :

$$\mathcal{P}_{gain} = \Delta VI$$

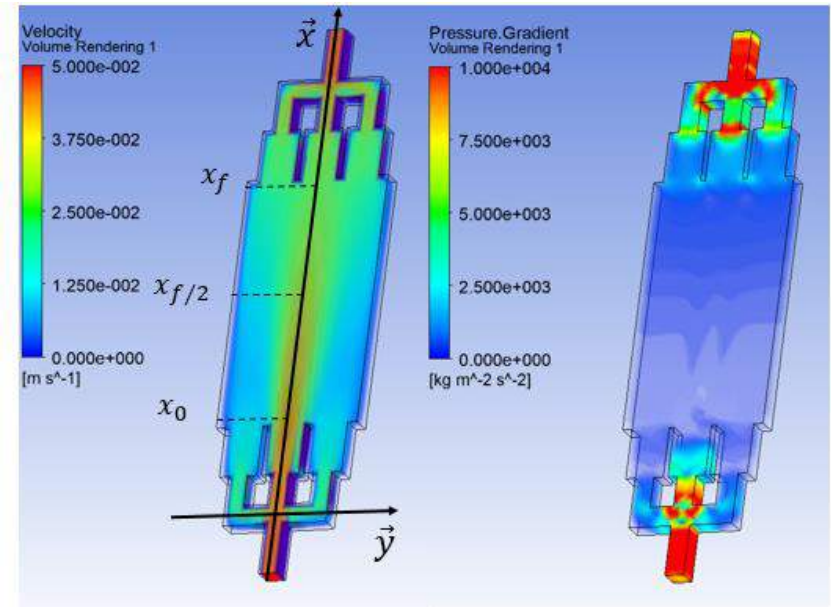
↓
→ *Courant de charge*

*Réduction de la puissance
consommée en charge*

$$\mathcal{P}_{gain} \sim 10 - 40 \text{ mW}$$

Selon le courant de charge

Simulation numérique
d'écoulement (Fluent CFD) :



$\mathcal{P}_h \sim 0,1 - 1 \text{ mW}$ Selon le débit utilisé

*La puissance hydraulique reste un ordre de
grandeur en dessous du gain brut de
puissance*

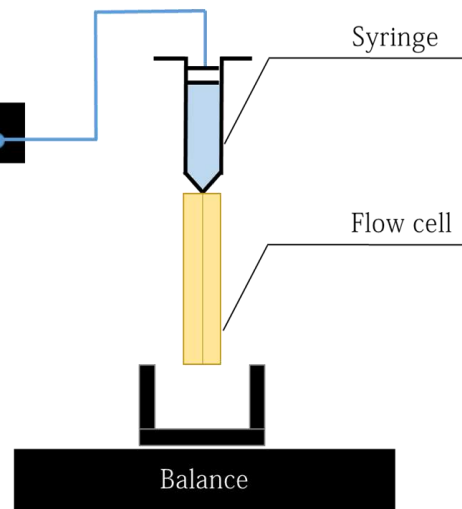
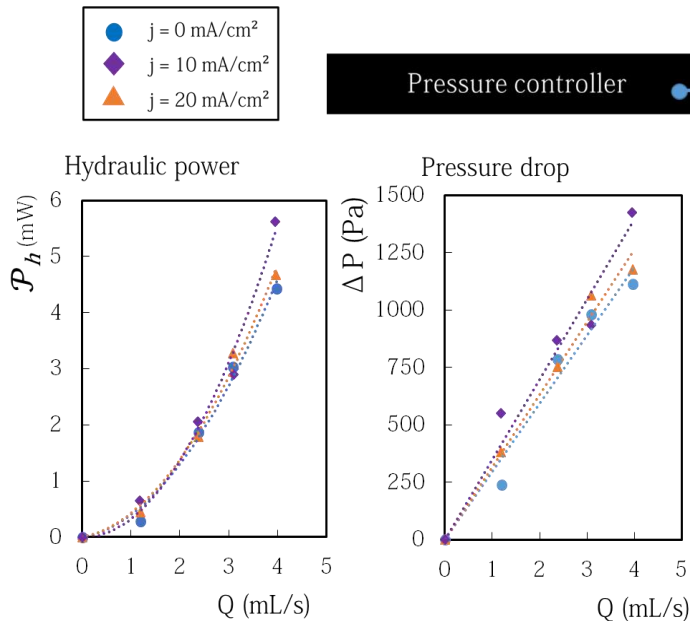
Gain Énergétique

$$\mathcal{P}_{net} = \mathcal{P}_{gain} - \mathcal{P}_h$$

1. Gain énergétique et pertes de charges

Expériences de chronopotentiométrie :
 $0 < Q < 3 \text{ mL/s}$

Mesures expérimentales des pertes de charges :



*Pas d'augmentation
significative de la viscosité
lorsque le courant augmente*

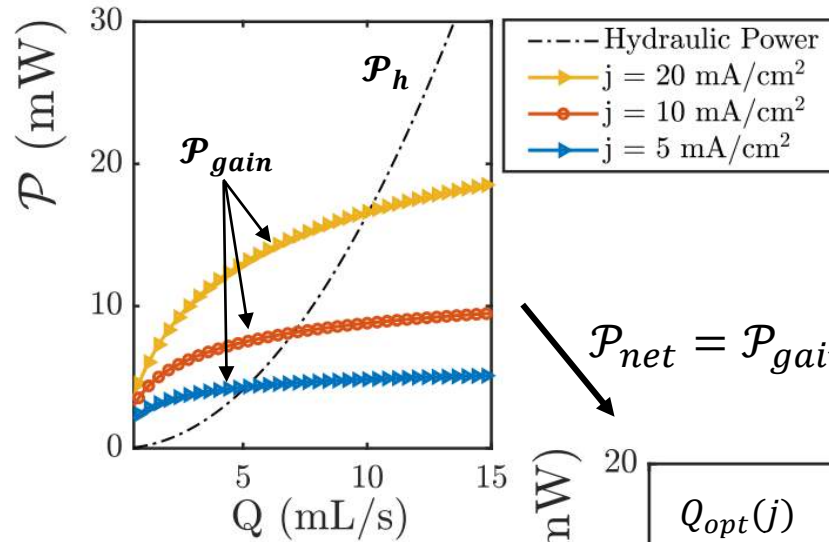
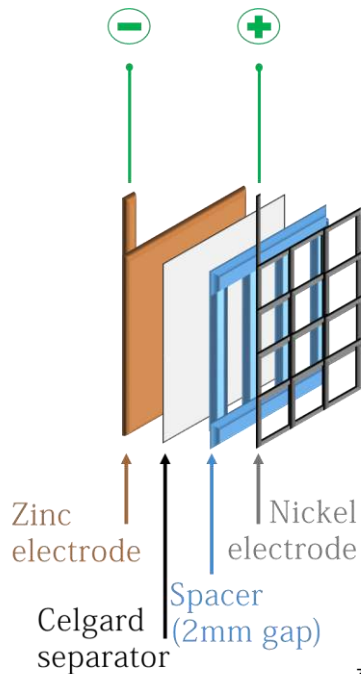
$\mathcal{P}_h \sim 0,1 - 2 \text{ mW}$ Selon le débit utilisé
*La puissance hydraulique reste un ordre de
grandeur en dessous du gain brut de
puissance*

Gain Énergétique

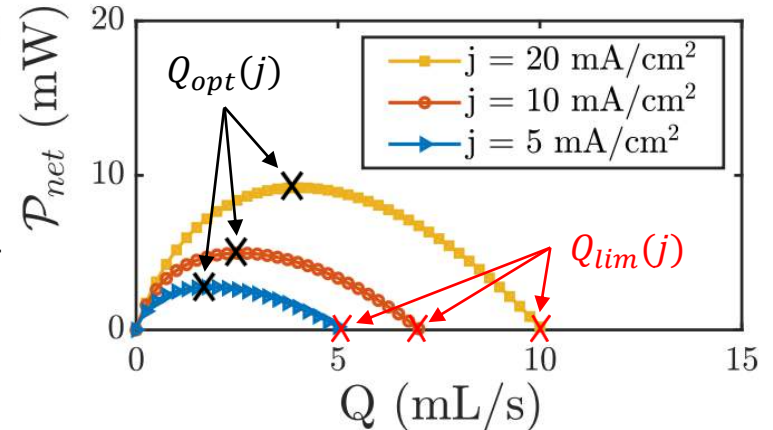
$$\mathcal{P}_{net} = \mathcal{P}_{gain} - \mathcal{P}_h$$

2. Exploitation énergétique du modèle analytique

Système considéré : Cellule Zinc-Air



$$\mathcal{P}_{net} = \mathcal{P}_{gain} - \mathcal{P}_h$$



Le bilan énergétique est positif pour les débits permettant d'avoir $\mathcal{P}_{net} > 0$
Le débit optimal est obtenu pour :

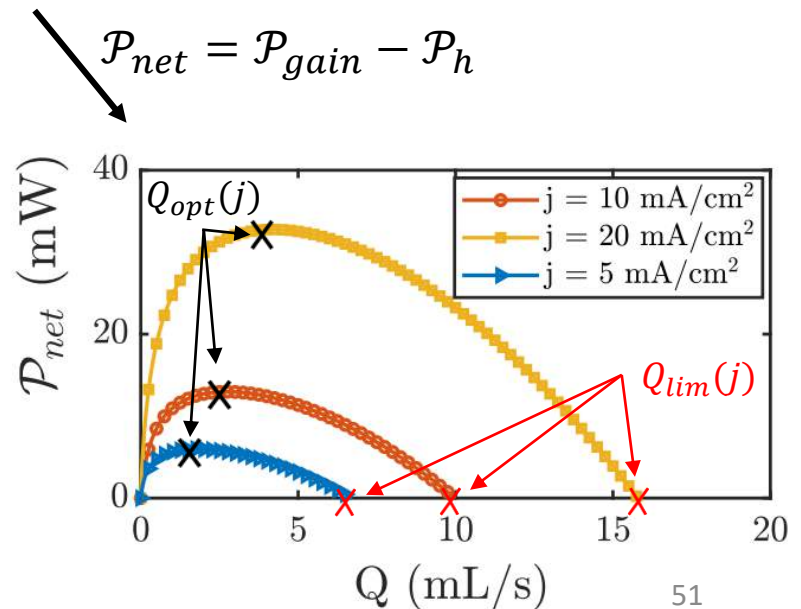
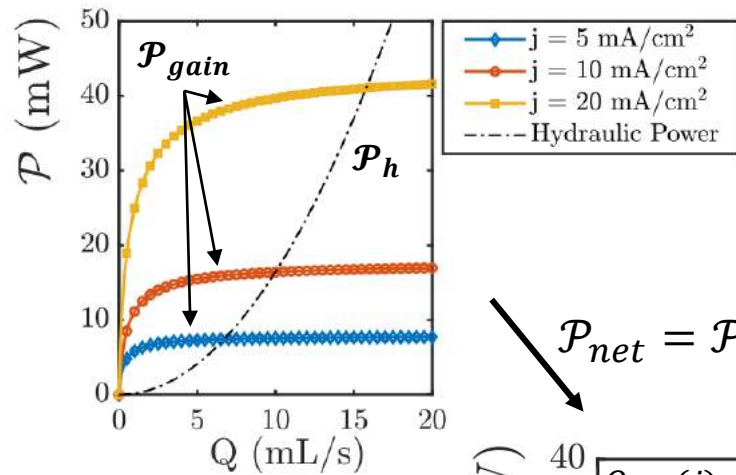
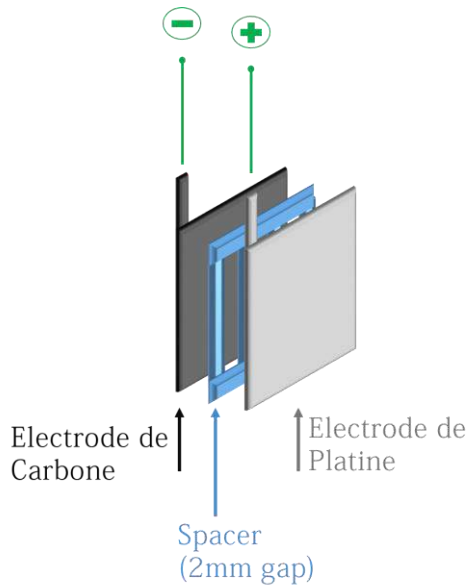
$$\frac{d\mathcal{P}_{net}}{dQ} = 0$$

Gain Énergétique

$$\mathcal{P}_{net} = \mathcal{P}_{gain} - \mathcal{P}_h$$

2. Exploitation énergétique du modèle analytique

Système considéré : Cellule à électrolyse



Le bilan énergétique est positif pour les débits permettant d'avoir $\mathcal{P}_{net} > 0$
Le débit optimal est obtenu pour :

$$\frac{d\mathcal{P}_{net}}{dQ} = 0$$

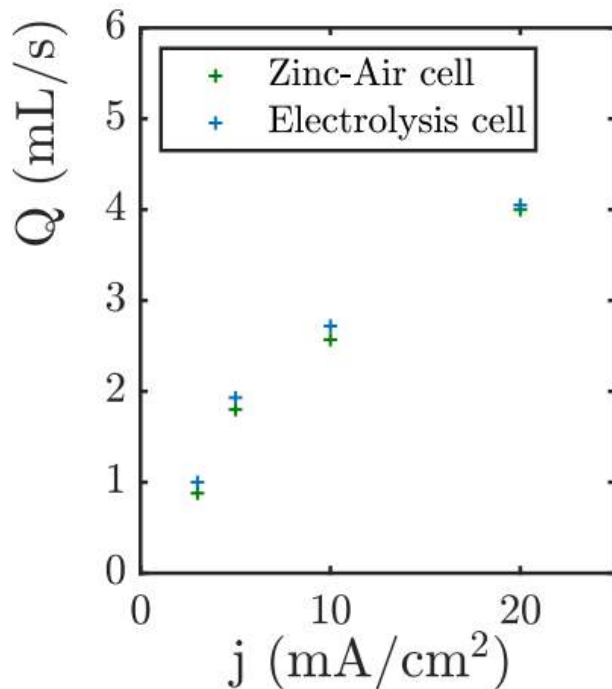
2.

Exploitation énergétique du modèle analytique

Gain Énergétique

$$\mathcal{P}_{net} = \mathcal{P}_{gain} - \mathcal{P}_h$$

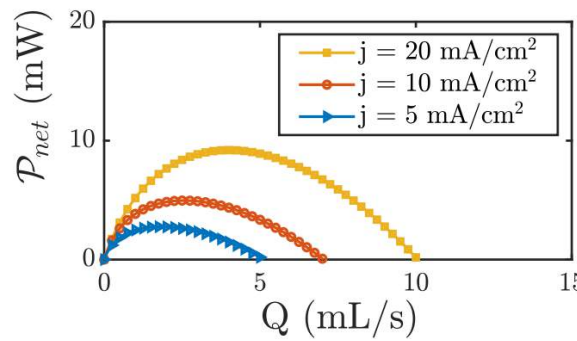
Débit optimal => Gain ~10%
de la puissance totale



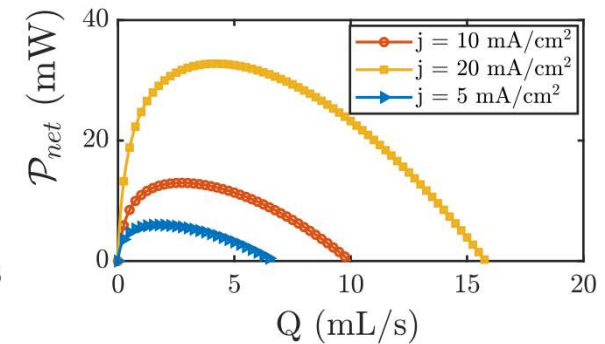
ou

Charge plus rapide

Consommation énergétique inférieure en charge



Cellule Zinc-Air

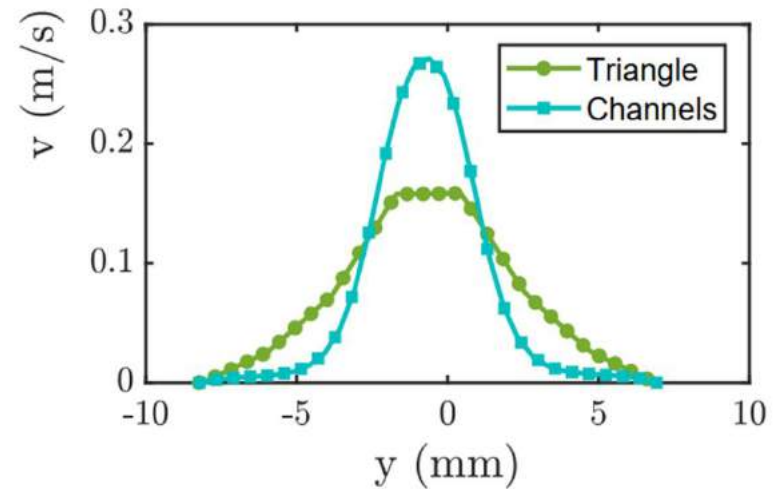
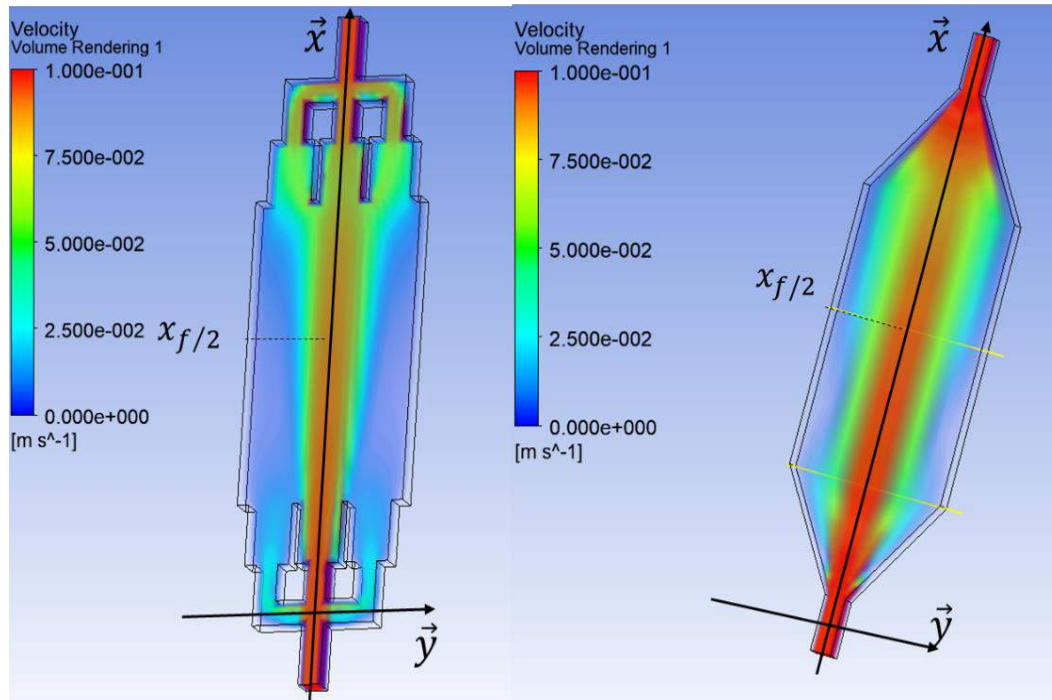


Cellule à électrolyse

Optimisation énergétique par la géométrie d'écoulement

3. Optimisation géométrique de l'écoulement

Simulation numérique d'écoulement
(Fluent CFD) :

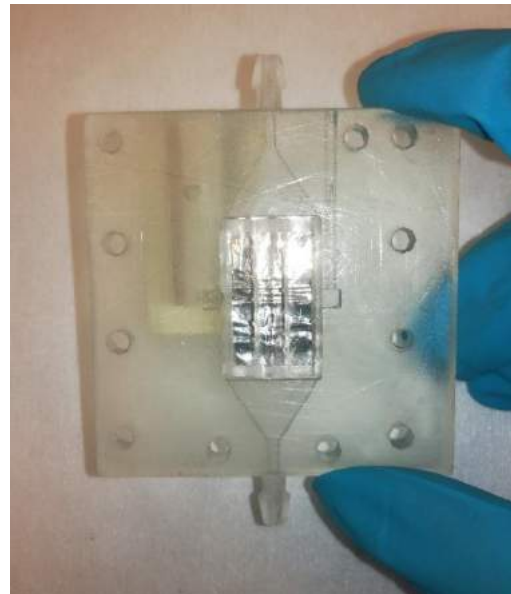
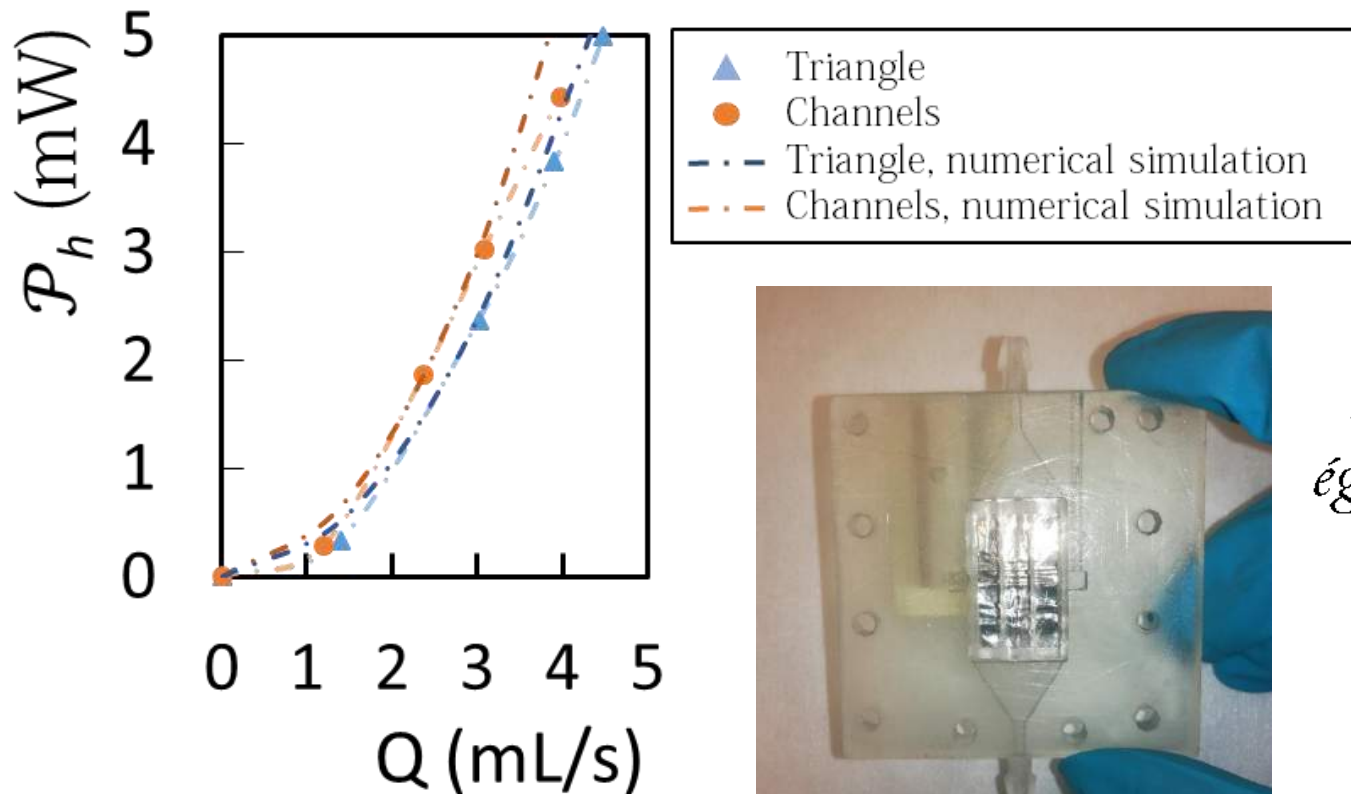


Écoulement plus uniforme

Optimisation énergétique par la géométrie d'écoulement

3. Optimisation géométrique de l'écoulement

Mesures des pertes de charges :



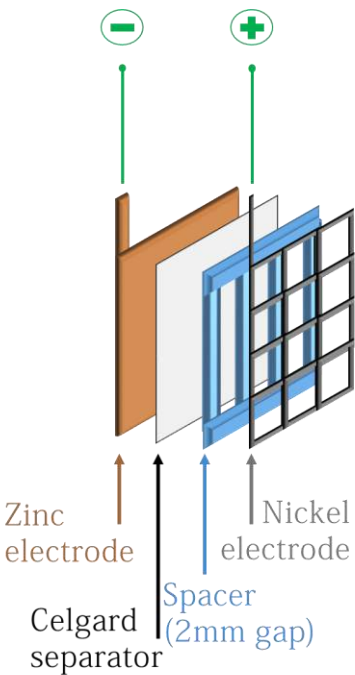
La géométrie triangulaire permet également de diminuer les pertes de charges dans la cellule

Optimisation géométrique : Chronopotentiométrie

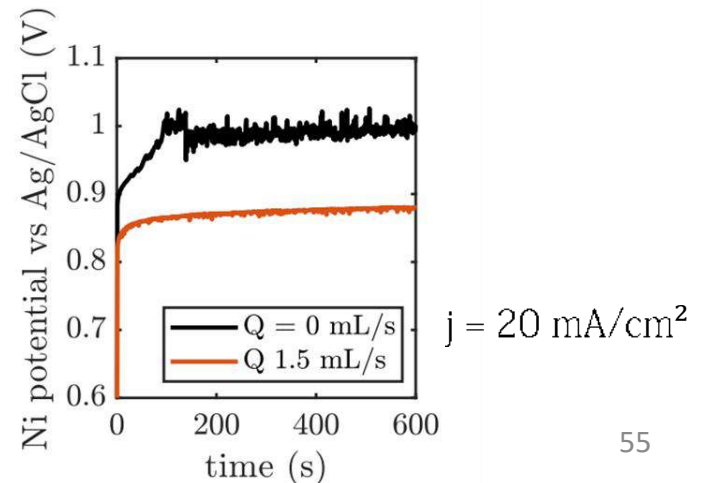
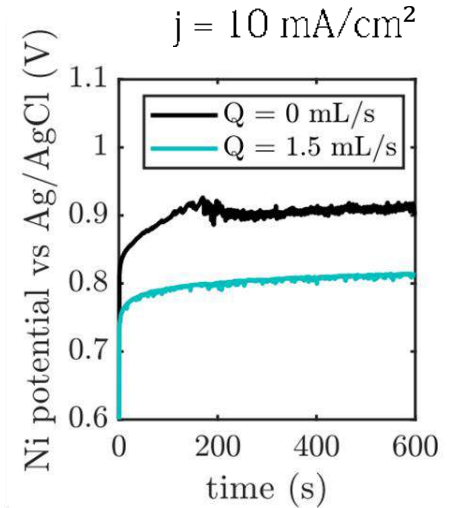
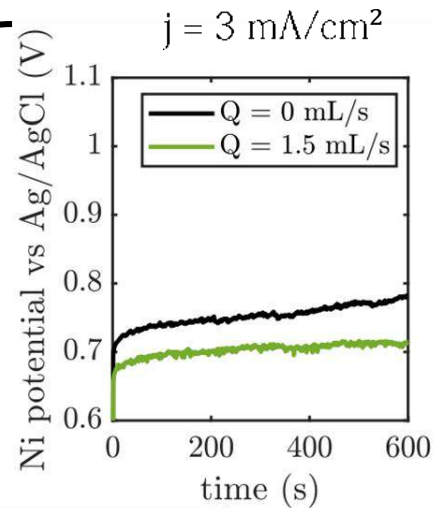
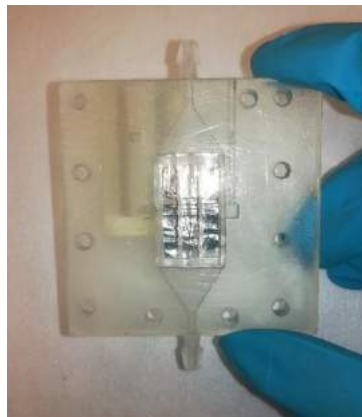
3. Optimisation géométrique de l'écoulement

Nickel

Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)



Electrode de Nickel à
dégagement d'oxygène :
Résultats expérimentaux

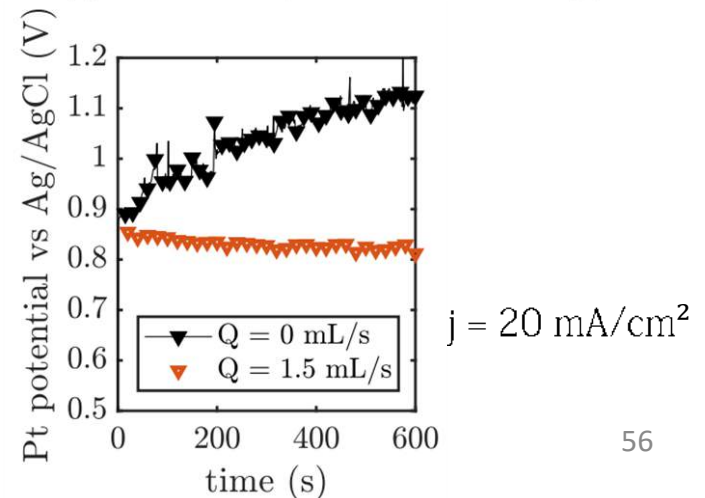
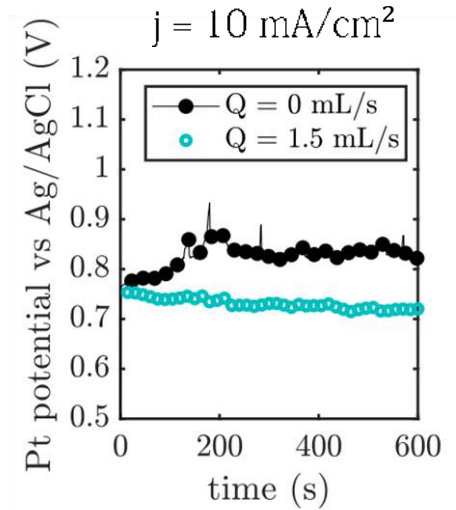
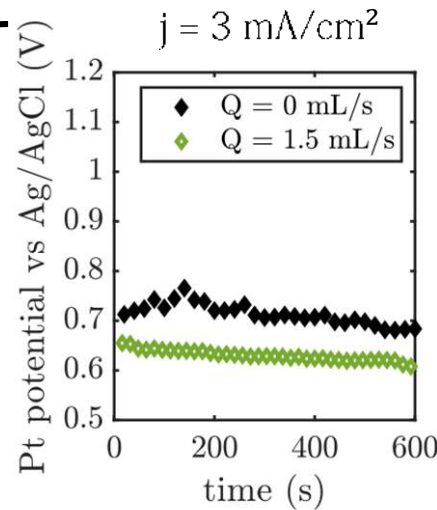
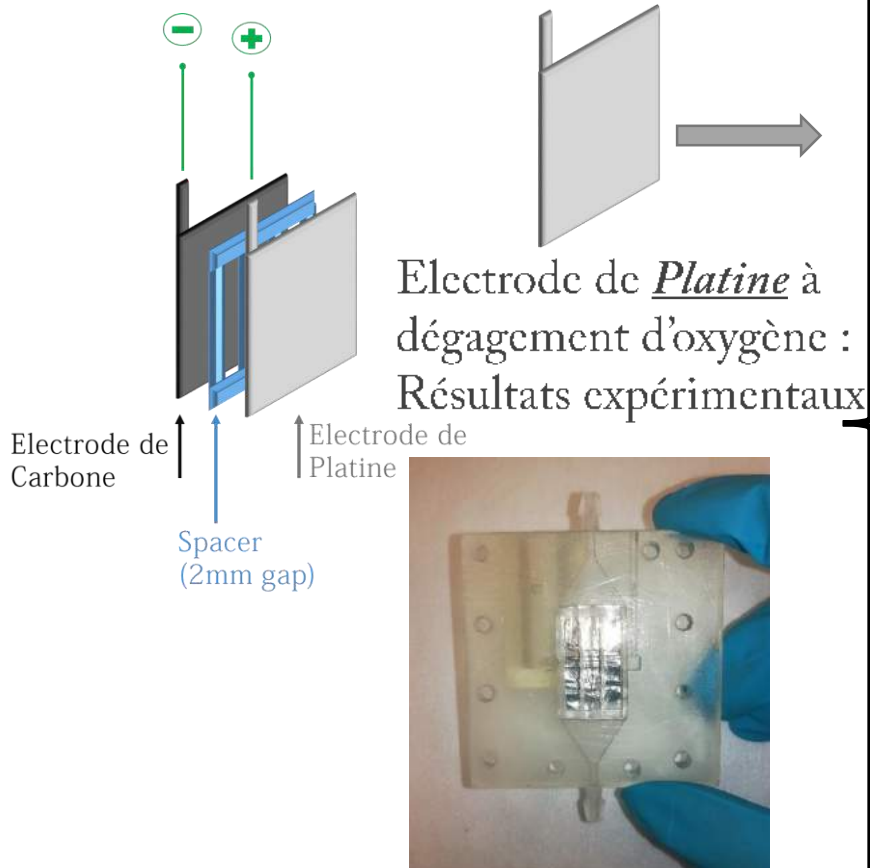


Optimisation géométrique : Chronopotentiométrie

3. Optimisation géométrique de l'écoulement

Platine

Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

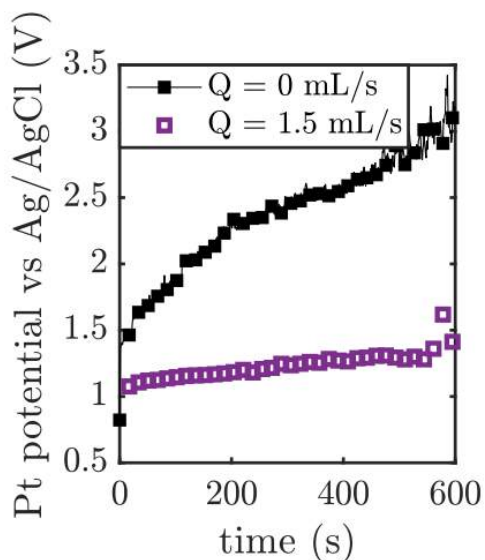


Optimisation géométrique : Chronopotentiométrie

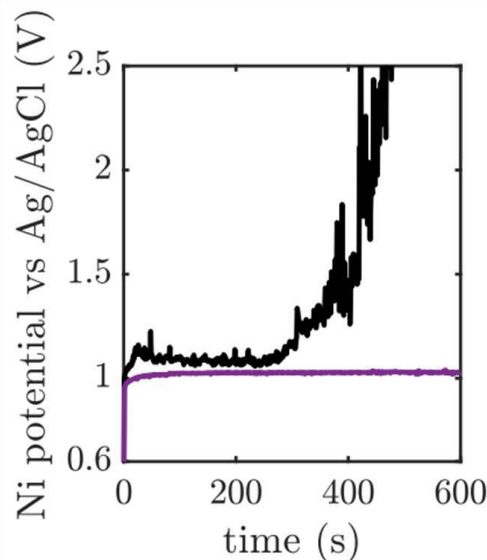
3. Optimisation géométrique de l'écoulement

Débit imposé : $Q = 1,5 \text{ mL/s}$ ($Re < 100$)

Résultats de mesure à fort courant : $j = 50 \text{ mA/cm}^2$



Electrode de Platine à
dégagement d'oxygène



Electrode de Nickel à
dégagement d'oxygène

Avantages des cellules à la géométrie
optimisée :

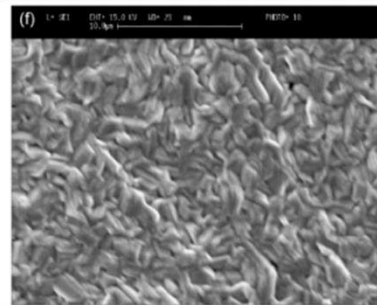
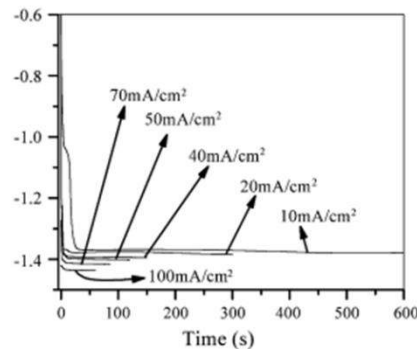
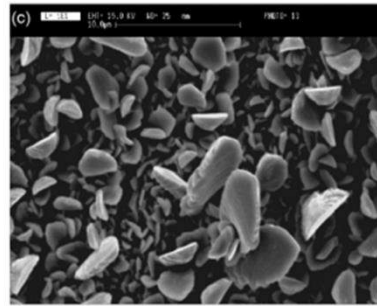
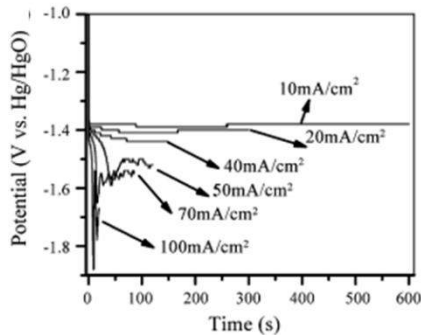
- plus d'espace pour l'évacuation naturelle : limiter les comportements oscillatoires
- écoulement plus efficace : valeurs stables du potentiel même aux courants importants

Possibilité d'augmenter les courants de charge.
Réductions importantes du potentiel en régime d'écoulement

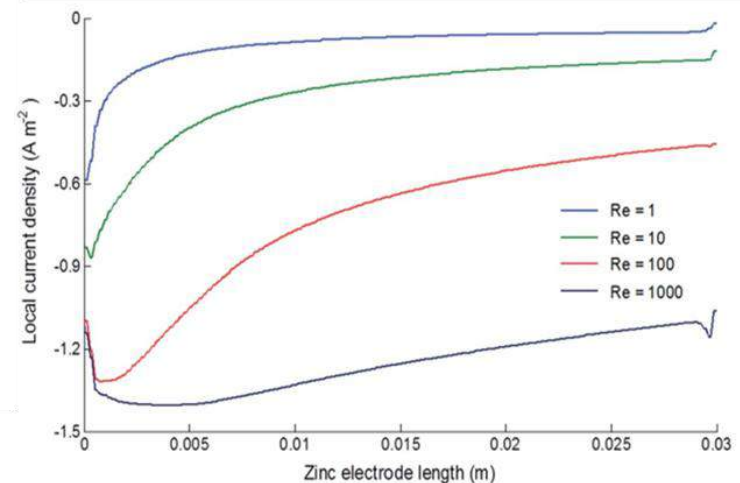
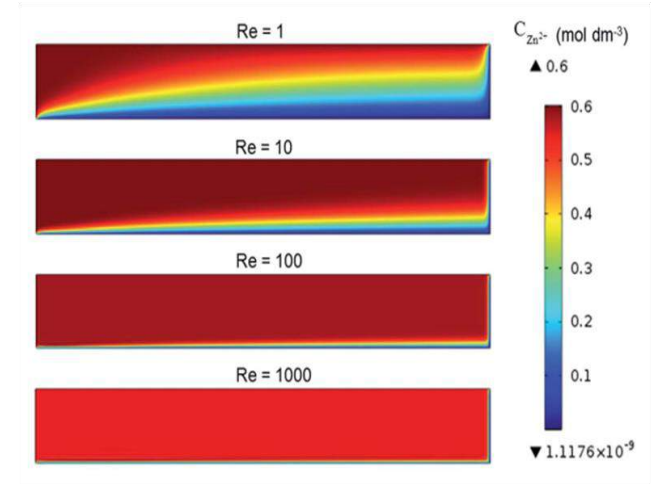
Conclusion et perspectives

Perspectives : Effet de l'écoulement sur la formation de dendrites

Effet de l'écoulement sur la morphologie des dendrites et les gradients de concentration :



Zhang et al. 2018

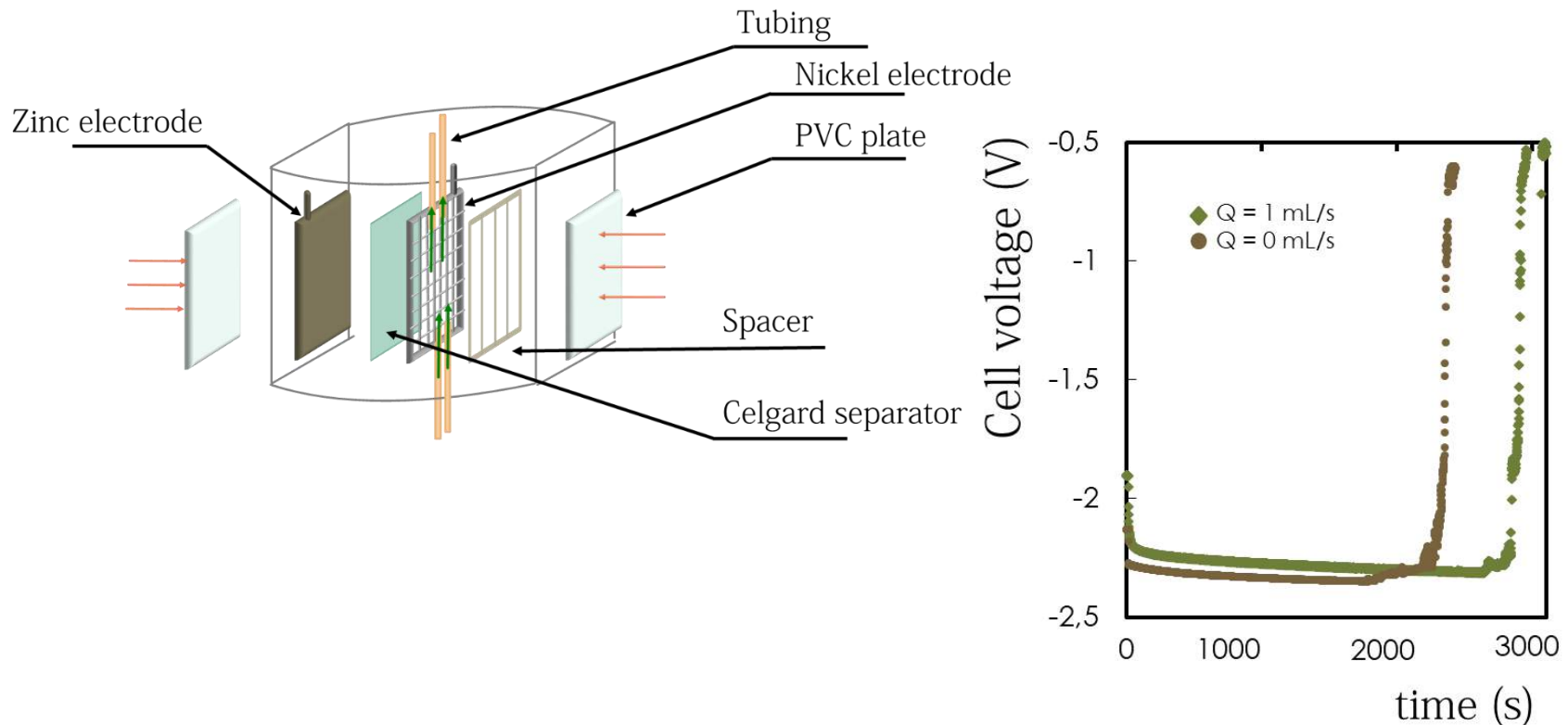


Wang et al. 2015

Conclusion et perspectives

Perspectives : Effet de l'écoulement sur la formation de dendrites

Résultats expérimentaux : temps de court-circuit



- Contexte énergétique favorable au développement des batteries électriques,
- Batteries Zinc-air : alternative prometteuse par rapport au batterie Li-ion,
- Réalisation d'un dispositif expérimental : évacuation forcée des bulles,
Réduction du potentiel par l'augmentation de la surface active : amélioration du temps de charge
Analyse des bulles par microscopie optique : répartition de taille bimodale
- Développement d'un modèle analytique permettant d'évaluer la dynamique de recouvrement de la surface,
- Le modèle ne permet pas de prédire le comportement oscillatoire à fort densité de courant,
- La méthode numérique a permis de reproduire le comportement en se basant sur une approche probabiliste,
- L'analyse énergétique du procédé a permis une optimisation pour concilier le gain en puissance électrique et la compensation des pertes hydraulique : débit optimal et optimisation géométrique
- Des essais préliminaires ont été réalisés pour étudier l'effet de l'écoulement sur la croissance des dendrites

4. Simulation numérique

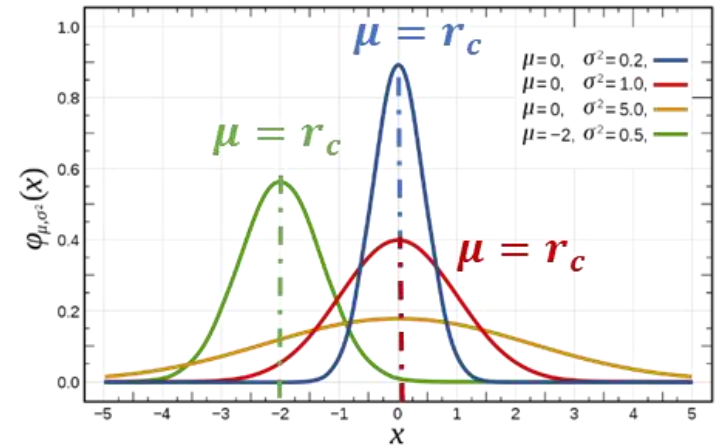
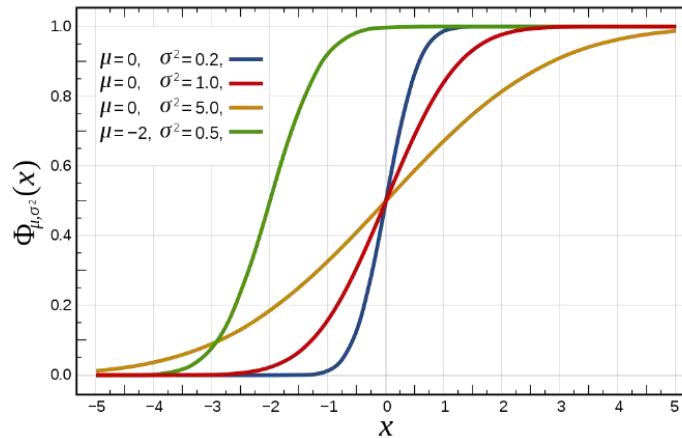
Loi Normale :

Densité de probabilité

$$P(r) \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma) \quad f(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

*Probabilité de décrochage :
fonction de répartition :*

$$Pr(r) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{r - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right)$$



*Paramètres de simulation : moyenne
 μ (rayon critique moyen mesuré), et
écart-type σ*

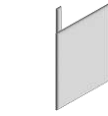
Analyse de la dynamique

Analyse des constantes de temps à débit nul
Influence de la densité de courant

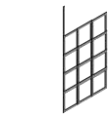
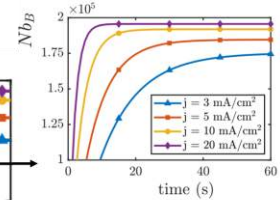
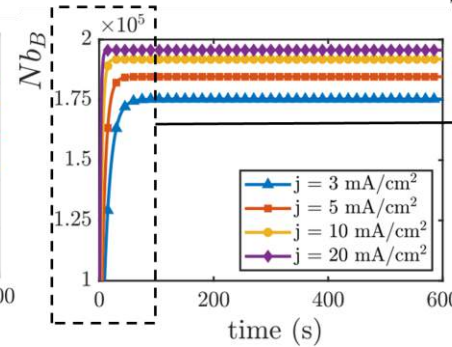
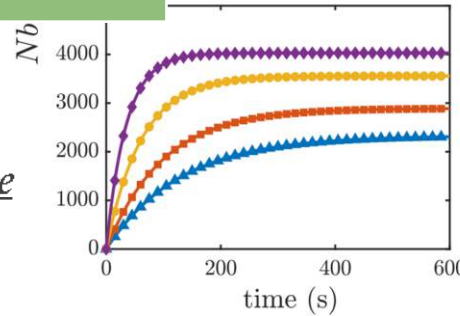
3. Analyse des résultats du modèle

Constante de temps à débit nul :

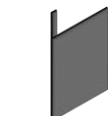
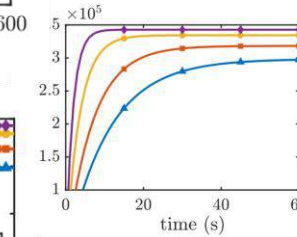
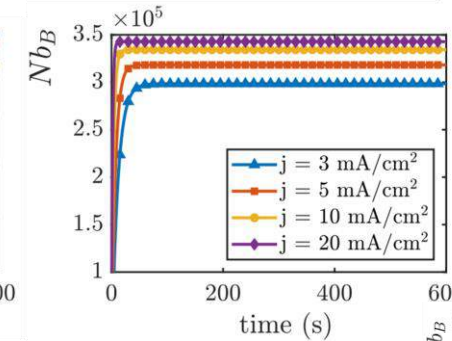
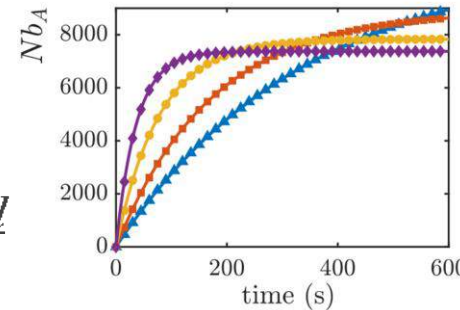
$$\tau_{A,B} = \frac{1}{\beta_{A,B}}$$



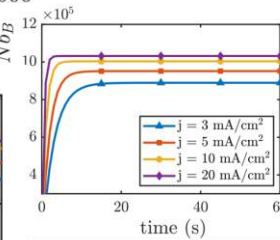
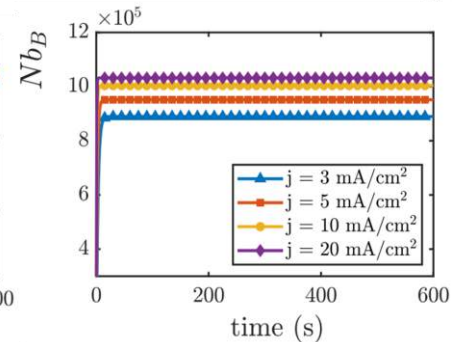
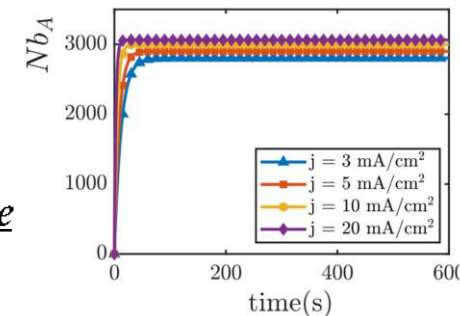
Platine



Nickel



Carbone



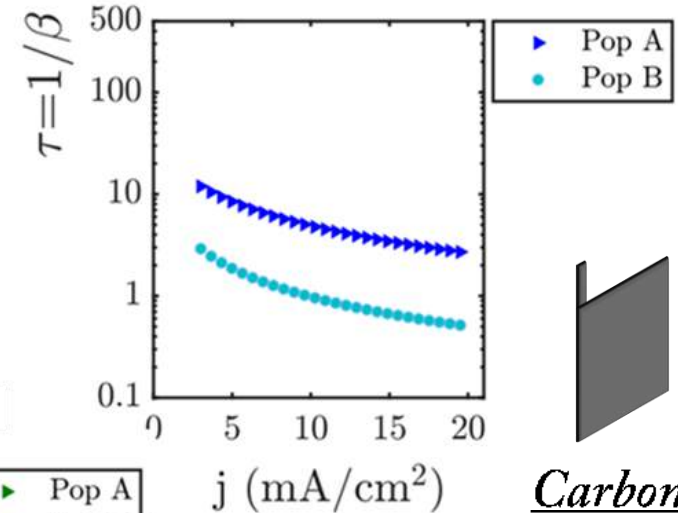
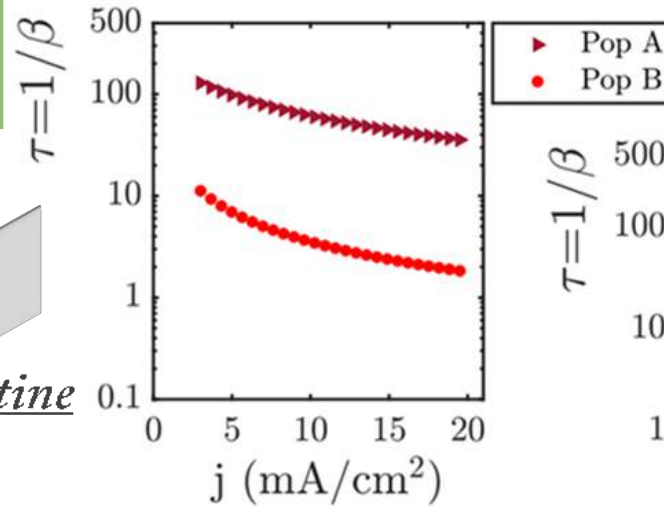
Analyse de la dynamique

Analyse des constantes de temps à débit nul
Influence de la densité de courant

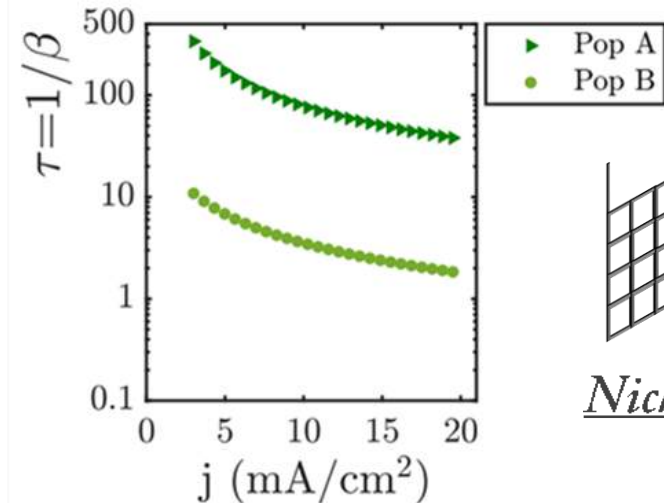
3. Analyse des résultats du modèle

$$\tau_{A,B} = \frac{1}{\beta_{A,B}}$$

Platine



Carbone



Nickel

Analyse de la dynamique

Analyse des constantes de temps en régime d'écoulement
Influence du débit d'électrolyte

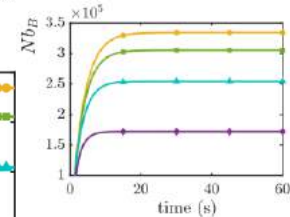
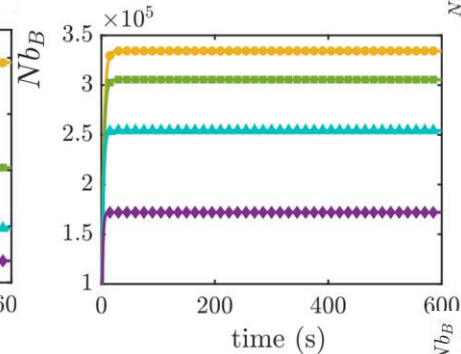
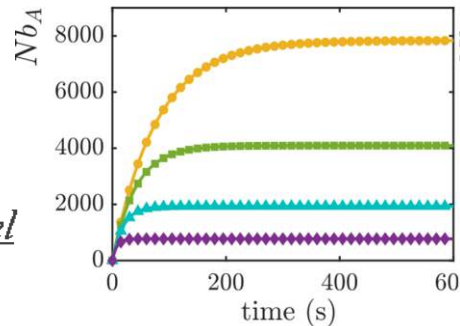
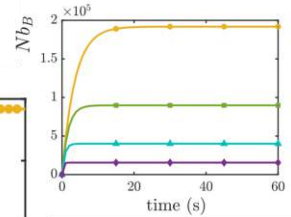
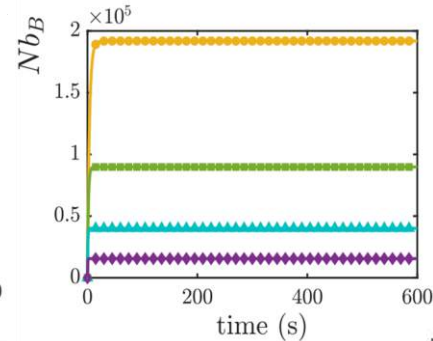
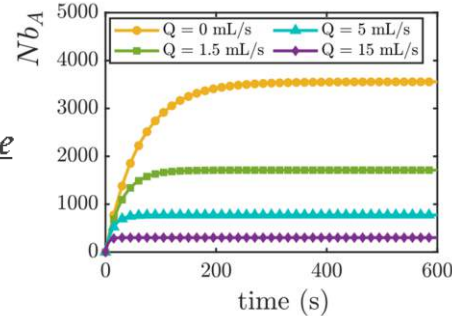
3. Analyse des résultats du modèle

$$j = 10 \text{ mA/cm}^2$$

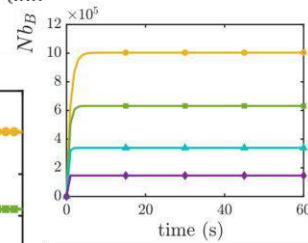
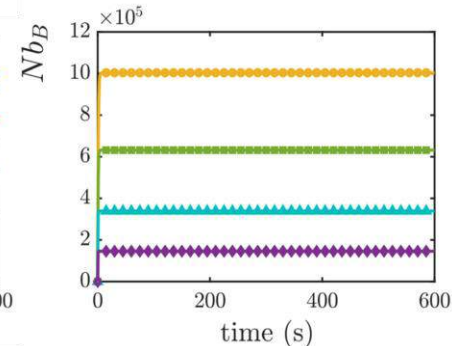
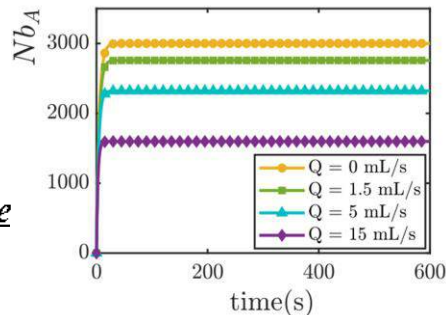
Constante de temps en fonction du débit Q :

$$\tau_{A,B} = \frac{1}{\beta_{A,B} + Q\gamma_{A,B}}$$

Platine



Nickel



Carbone

Analyse de la dynamique

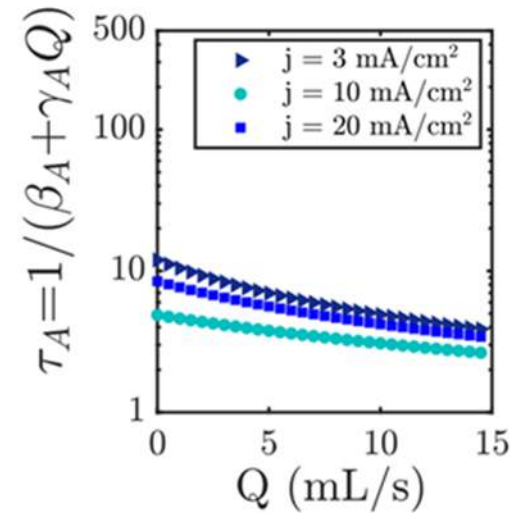
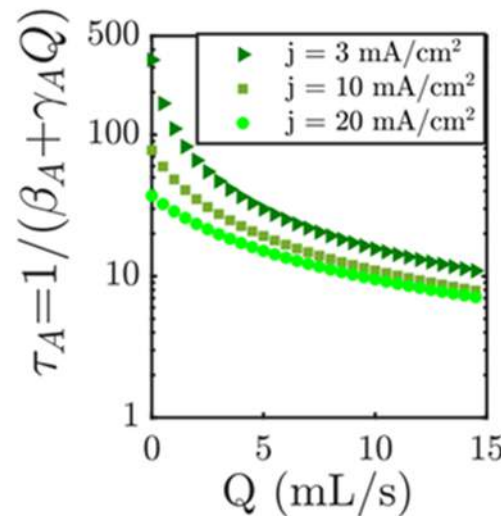
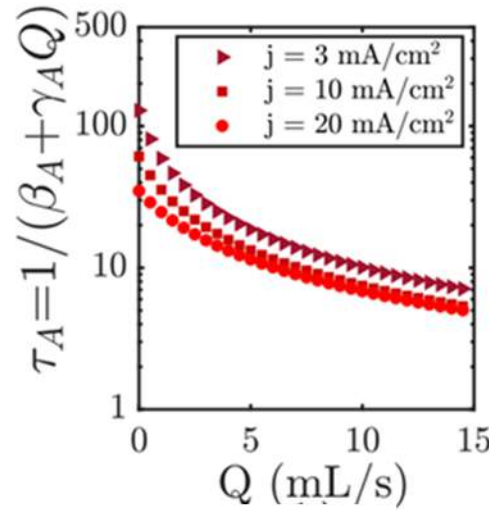
Analyse des constantes de temps

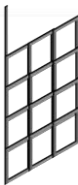
Influence du débit d'électrolyte


3. Analyse des résultats du modèle


Platine

$$\tau_{A,B} = \frac{1}{\beta_{A,B} + Q\gamma_{A,B}}$$




Nickel


Carbone

Conclusion

- L'écoulement d'électrolyte dans les cellules millifluidiques permet de diminuer les potentiels électrique des électrodes à dégagement de gaz
- L'augmentation du courant provoque une diminution de l'efficacité du procédé
- Des oscillations de fortes amplitudes apparaissent pour des densités de courant importantes
- La distribution en taille des bulles est bi-modale
- Les rayons critiques moyens de décrochages diminuent avec le courant et le débit d'électrolyte
- L'augmentation du débit fait tendre la distribution en taille vers une distribution quasi-unimodale

Conclusion

- Le modèle analytique permet de reproduire le comportement des électrodes étudiées expérimentalement,
- La dynamique d'évolution du recouvrement de la surface est prédite par le modèle,
- La mise à l'équilibre des systèmes est accélérée par l'augmentation du courant et du débit,
- A débit nul, la dynamique des systèmes est gouvernée par les propriétés de l'électrode (nature du matériau, état de surface),
- En régime d'écoulement, la dynamique est majoritairement gouvernée par le débit d'électrolyte,
- Le modèle analytique ne permet pas de reproduire les phénomènes oscillatoires à forts courants,
- La simulation numérique prévoit et reproduit ces comportements oscillatoires,

Conclusion

- La réduction de potentiel des électrodes apportée par l'écoulement permet de réduire la puissance consommée en charge,
- La puissance hydraulique nécessaire à l'écoulement est largement inférieure à la réduction de la puissance consommée pour des débits adaptés,
- Le modèle analytique permet de définir des conditions optimale de rentabilité énergétique
- L'optimisation géométrique des cellules permet de diminuer la puissance hydraulique consommée par l'écoulement,
- L'optimisation géométrique permet d'améliorer l'évacuation naturelle et forcée des bulles.
- Des diminution importante du potentiel électrique sont mesurées. Les courants d'utilisation des cellules peuvent alors être augmentés.