



Projet de thèse 2023-2027, Laboratoire LSPM, axe MINOS, OR1

Directeur de thèse : M. NIKRAVECH, Co-directeur : M. Traore, Co-Encadrant : A. Lemarchand

Nom du projet : ZIB (Zinc Ion Batteries)

Elaboration de matériaux de cathode pour batteries rechargeables performantes et écologiques. Etude du dopage anionique et cationique sur les performances des batteries ZIB (Zinc Ion Batteries).

Afin de répondre aux problèmes climatiques liés à la surconsommation des hydrocarbures fossiles et à l'émission de polluants à effet de serre, les pouvoirs publics tentent de mettre au point des programmes de transition énergétique. Parmi les mesures annoncées figurent le remplacement des véhicules thermiques et l'injection d'une part importante d'énergie renouvelable dans le mix énergétique. Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de développer des moyens performants de stockage de l'énergie électrique. Le marché des batteries est donc en pleine expansion avec une croissance de l'ordre de 30% an pour atteindre 300 milliards de dollars en 2030.

Actuellement, le marché des batteries rechargeables est dominé par les batteries au lithium (LIB). Plusieurs problèmes concernent cependant les LIB : la rareté du lithium, l'empreinte carbone très élevée, la filière dominée par des pays hors de l'Union Européenne et l'inflammabilité de l'électrolyte organique utilisé dans les LIB qui réagit violemment avec l'humidité et l'air.

Afin de trouver des alternatives aux LIB, les efforts sont focalisés vers d'autres matériaux et en particulier le zinc (Zn). L'ion zinc (Zn^{2+}) est divalent, ce qui lui confère la capacité de transporter deux charges électriques. Ce métal pourrait constituer l'anode des batteries. Il est abondant, bon marché et sans conséquence néfaste pour l'environnement. Le matériau nécessaire à la cathode est plus délicat à trouver. Les recherches sont focalisées pour l'instant sur les oxydes de manganèse. Le dioxyde de manganèse (MnO_2) est considéré comme le plus adapté. Cependant, ce matériau se dissout dans l'électrolyte aqueux réduisant ainsi les cycles de charge et de décharge. Les études théoriques montrent que le dopage cationique et la création de défauts en oxygène dans la maille cristalline permettent de consolider la structure et de faciliter les processus d'intercalation et de désintercalation des ions Zn^{2+} lors des cycles de charge/décharge.

Nous avons développé au sein de notre équipe au LSPM une technique de fabrication de films minces utilisant un plasma basse-pression permettant de produire des oxydes métalliques mixtes pour couches ternaires avec un contrôle précis de la concentration des éléments. Les électrons énergétiques et les espèces réactives (radicaux O, OH) permettent la transformation des précurseurs en couches minces nanostructurées à basse température.

Par l'engagement d'une nouvelle thèse, dans la continuité des travaux de Lounis Bekkar, nous proposons de consolider le savoir-faire acquis en matière d'élaboration, de tests électrochimiques et de fabrication de batteries dans l'équipe. La réalisation de cette thèse s'appuiera également sur la collaboration engagée avec le Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE, CNRS, Sorbonne Université), qui représente une réelle valeur ajoutée pour notre laboratoire.

Pour le projet doctoral, nous proposons l'amélioration des capacités de stockage et de cyclabilité des batteries ZIB que nous produisons actuellement, l'optimisation des paramètres d'élaboration des matériaux actifs et la reconfiguration du banc expérimental. Ce travail s'accompagne d'une étude fondamentale tant sur le dispositif expérimental que sur le matériau actif et ses propriétés électrochimiques.

Afin d'approfondir la compréhension des propriétés du matériau actif et améliorer ses performances électrochimiques, nous proposons de réaliser les études suivantes :

- approfondir l'étude de l'effet de la création des défauts en oxygène dans la structure cristalline,
- étudier le dopage cationique,
- étudier les effets de la création de défauts cationiques,
- étudier les effets du dopage anionique,
- établir le lien entre les espèces réactives du plasma et les propriétés du matériau.