

PhD topic ([starting October 2019, RS2E grant](#))

Etude et Viabilité des batteries aqueuses au zinc (Zinc Insertion Batteries = ZIB)

Un des défis majeurs des vingt prochaines années est, sans aucun doute, le développement de nouvelles technologies pour le stockage de l'énergie. Parmi celles-ci, les batteries font l'objet de nombreuses optimisations, mais il convient d'en minimiser davantage encore l'impact écologique.

Dans ce cadre, les systèmes aqueux à base de zinc font l'objet de travaux intenses conduisant à de nombreuses publications faisant état de systèmes Zn-MnO₂ rechargeables plus de **5000 fois**. Que s'est-il passé pour que ce système électrochimique reposant sur l'électrode de Zn, déjà successivement utilisée dans les piles Volta, Daniell, salines (Leclanché) et finalement dans les piles alcalines massivement utilisées, devienne ainsi subitement rechargeable ? Il s'agit d'avancées au niveau de l'électrode de zinc et d'électrolytes moins corrosifs. En ce qui concerne l'électrode de Zn, la formation de dendrites métalliques a été partiellement éliminée par la réalisation d'électrodes de Zn texturées (monolithes et poreuses). Toutes aussi importantes ont été les avancées au niveau de l'électrolyte où l'on note une évolution retro-chronologique, c'est-à-dire des milieux basiques (piles alcalines, KOH) vers des milieux acides (piles salines). L'utilisation d'une solution aqueuse (2M ZnSO₄) légèrement acide (pH=6.5) est à l'origine de ce renouveau, associée à l'addition de MnSO₄ afin de limiter la dissolution du Mn. C'est ainsi que plus de 5000 cycles à des régimes de 5 à 10 C ont pu être obtenus. Ce nouvel électrolyte entraîne des changements de mécanismes réactionnels avec notamment l'insertion de Zn²⁺, au lieu de 2 H⁺ en milieu KOH. Cette possibilité d'un mécanisme d'insertion de Zn²⁺ est à l'origine de la nomenclature actuelle : ZIB (aqueous Zinc Insertion Batteries). Dans ce contexte, de nombreux composés d'insertion du Li⁺ sont revisités vis-à-vis de leur réactivité avec Zn. Les oxydes de Mn, les vanadates, les bleus de Prusse, voire les phases de Chevrel, semblent répondre à une telle chimie d'intercalation mais les oxydes de Mn sont les plus intéressants en termes d'énergie et puissance.

Cependant, en raison de l'augmentation impressionnante du nombre de publications sur cette nouvelle thématique, il est à ce jour très difficile d'en déduire des informations fiables permettant d'appréhender la viabilité pratique de tels systèmes, annoncés comme pouvant fournir des densités d'énergie de **90 Wh/kg** (> Ni-MH, ...) avec un avantage environnemental indéniable (MnO₂ est un matériau très abondant, l'électrolyte ZnSO₄ est faiblement corrosif). De tels accumulateurs pourraient être ainsi très attractifs pour des applications réseaux. Il est cependant regrettable que les nombreuses récentes publications ne fassent qu'effleurer les performances en température et ignorent les réactions parasites, l'autodécharge, les cinétiques de réaction de décomposition ...

L'objectif de cette thèse sera donc de répondre à ces questions. Dans un premier temps il s'agira d'établir les mécanismes réactionnels ayant lieu dans ces systèmes et d'évaluer la viabilité des technologies aqueuses ZIB en combinant des analyses électrochimiques, chimiques, spectroscopiques et diverses techniques de caractérisation de pointe (XPS et microscopie). Les transformations de phases (Li)Mn₂O₄ en Zn_xMnO₂ via des mécanismes de dissolution-précipitation fortement dépendants du régime de cyclage et de la température seront étudiées. En parallèle, des cellules pouch cells seront assemblées et l'ensemble des paramètres clés manquant aujourd'hui (autodécharge, pertes de capacité à différents régimes et températures, taux d'utilisation du zinc et aspects corrosifs) seront scrupuleusement identifiés.

L'étude de l'aspect fondamental et appliqué des nouvelles batteries rechargeables Zn-MnO₂ sera centrée autour des 2 axes suivants réalisés en synergie entre le LRCS et le Collège de France (CdF). Le premier axe s'attachera à l'élaboration de plusieurs polymorphes de MnO₂ à taille, porosité, surface spécifique et morphologie contrôlées et tentera de cerner dans un premier temps l'importance de ces paramètres sur les mécanismes et performances d'accumulateurs ZIB. Ce travail de synthèse faisant appel à la chimie en solution (Chimie acido-basique, synthèse hydrothermal, dissolution-cristallisation ...) sera effectué au LRCS. La détermination des mécanismes relèvera d'études communes via la diffraction des RX in situ, la microscopie, voire des mesures IR-UV. Finalement le benchmark de tels systèmes sera effectué au CdF dans des « pouch cells » et comprendra tous les tests nécessaires pour qualifier cette technologie afin de déterminer si elle est pertinente et susceptible de se positionner à long terme pour les applications stockage de masse où le volume n'est généralement pas la limitation, au contraire du coût.

Contacts: Jean-Marie TARASCON (CdF) : jean-marie.tarascon@college-de-france.fr
Dominique LARCHER (LRCS) : Dominique.larcher@u-picardie.fr