

## Avis de Soutenance

Monsieur Khashayar BAGHERI

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

*Spectroscopie et imagerie RMN ex situ et in situ pour le stockage électrochimique de l'énergie*

dirigés par Monsieur MICHAËL DESCHAMPS

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : CEMHTI - Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

Soutenance prévue le **mercredi 22 novembre 2023** à 15h00

Lieu : Délégation Régionale du CNRS - DR8 3E Av. de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans

Salle : Amphithéâtre Charles Sadron

### Composition du jury proposé

M. MICHAËL DESCHAMPS	Université d'Orléans	Directeur de thèse
Mme Dany CARLIER-LARREGARAY	Université de Bordeaux	Rapporteuse
M. Nicolas DUPRE	CNRS-IMN	Rapporteur
Mme Raphaële CLEMENT	Univeristy of California, Santa Barbara	Examinatrice
M. Patrick BERTHAULT	CEA Saclay	Examineur
Mme Elodie SALAGER	CNRS-CEMHTI	Co-encadrante de thèse
M. Mohammad FARKHONDEH	Verkor	Invité

**Mots-clés :** Spectroscopie RMN, Batterie Li-ion, Matériaux, Stockage électrochimique de l'énergie, Susceptibilité magnétique, Batterie Na-ion

### Résumé :

Le besoin d'alternatives durables aux combustibles fossiles devient urgent avec le changement climatique et le réchauffement de la planète. Les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique sont prometteurs car ils peuvent stocker de l'énergie propre provenant de sources renouvelables, grâce à des réactions électrochimiques réversibles qui convertissent l'énergie électrique en énergie chimique. Les batteries Li-ion et Na-ion (LIB et SIB) sont des systèmes multicomposants sophistiqués dont les performances sont déterminées par des interactions complexes. Par conséquent, la caractérisation de l'ensemble de la batterie pendant son fonctionnement (in situ/operando) est essentielle pour une compréhension globale des processus de charge et de dégradation, vitaux pour le fonctionnement du dispositif. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique prometteuse qui peut compléter d'autres méthodes de caractérisation grâce à sa sensibilité aux phases amorphes et cristallines et sa capacité à détecter une grande variété d'atomes. La RMN operando peut détecter des phases metastables ou réactives tout en mesurant les processus. Cette thèse rapporte le développement d'une nouvelle approche RMN pour le suivi operando de l'état de charge des électrodes (SOC) dans les LIBs et les SIBs. La plupart des études RMN operando ont utilisé la spectroscopie RMN du  $^7\text{Li}$  pour suivre les processus de lithiation et de dégradation. Dans ce travail, nous avons exploré les possibilités ouvertes par la sensibilité supérieure de la RMN du  $^1\text{H}$  à l'état liquide, sur le solvant de l'électrolyte liquide, pour suivre l'évolution de la batterie par RMN operando, à travers les changements de susceptibilité magnétique. Pour commencer, plusieurs matériaux de susceptibilité magnétique variable ont été placés dans du carbonate de diméthyle (DMC), un solvant typique d'électrolyte liquide. Les changements induits sur le signal  $^1\text{H}$  du DMC ont été étudiés pour les corrélés aux susceptibilités magnétiques des matériaux actifs. Nous avons testé divers descripteurs du signal  $^1\text{H}$  déformé, tels que son aire, son déplacement chimique pondéré, sa largeur à différentes hauteurs. Le lien entre distorsion du signal et la susceptibilité magnétique a été validé. A l'inverse, la relaxation longitudinale n'est pas assez sensible pour discriminer les matériaux. Dans un deuxième temps, l'effet des composants de la batterie (électrodes prêtes, collecteurs de courant, séparateur) sur le signal du DMC a été étudié. L'effet le plus fort provient de la cathode paramagnétique alors que les autres composants n'induisent qu'une faible distorsion. L'étape suivante s'est intéressée aux matériaux de cathode à différents SOC. Ils ont été extraits de batteries stoppées à différents états de (dé)charge et placés dans le DMC pour des mesures ex situ. Trois chimies différentes ont été testées. Le changement de leur état redox peut être corrélé avec le changement de déplacement chimique et de largeur du signal  $^1\text{H}$  du DMC, avec une tendance claire lors de la charge et de la décharge des électrodes paramagnétiques (oxyde de lithium, de nickel, de manganèse et de cobalt, phosphate de fer et de lithium et fluorophosphate de vanadium et de sodium). A l'inverse, le spectre du DMC est très peu sensible à l'état redox des anodes de graphite et de carbone dur. Enfin, les variations

spectrales du signal RMN  $^1\text{H}$  de l'électrolyte ont été caractérisées, *operando*, dans des batteries entières pendant le cyclage. La sensibilité du signal RMN du  $^1\text{H}$  des molécules de l'électrolyte à la susceptibilité magnétique du matériau actif de la cathode a été démontrée pour des batteries NMC622//LiPF<sub>6</sub>//graphite et NVPF//NaPF<sub>6</sub>//carbone dur. Cette thèse ouvre la voie à l'utilisation du signal RMN  $^1\text{H}$  du solvant de l'électrolyte dans une batterie pour obtenir des informations uniques sur la SOC pour l'électrode positive. Cette approche offre également un gain de sensibilité significatif pour les mesures RMN *operando*.