

Avis de Soutenance

Monsieur Raphaël PRAUD

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Étude par RMN operando de la charge rapide sur des batteries Li-ion commerciales à électrodes de silicium.

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 **lundi 16 juin 2025** à 10h00

Lieu : CNRS - OSUC - Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre-Val de Loire, 1A rue de la Férollerie, 45071
ORLEANS

Salle : Amphithéâtre OSUC

Composition du jury proposé

M. Michaël DESCHAMPS	Université d'Orléans	Directeur de thèse
Mme Élodie SALAGER	CNRS-CEMHTI	Co-encadrante de thèse
M. Lorenzo STIEVANO	Université de Montpellier	Rapporteur
M. Nicolas DUPRÉ	CNRS-IMN	Rapporteur
M. Mathieu MORCLETTE	CNRS-LRCS	Examinateur
Mme Dany CARLIER-LARREGARAY	Université de Bordeaux	Examinatrice
Mme Encarnacion RAYMUNDO-PIÑERO	CNRS-CEMHTI	Examinatrice
M. David SICSIC	Ampère SAS	Invité

Mots-clés : Batterie, RMN, Lithium ion, Charge rapide, Silicium, Operando

Résumé :

L'électrification de la mobilité est un levier majeur dans la lutte contre les émissions de CO₂. Cependant, un des freins à la démocratisation de véhicules électriques est le temps de charge de la batterie, bien supérieur au plein d'un véhicule thermique. Cette thèse porte sur l'étude du silicium comme matériau de substitution au graphite dans des batteries nouvelle génération. Le premier intérêt du silicium par rapport au graphite est sa capacité à emmagasiner une plus grande quantité d'énergie, environ 10 fois supérieure à celle du graphite. Un autre intérêt est son plus haut potentiel électrochimique qui limite la formation de lithium métallique à pleine charge ou lors d'une charge rapide, une défaillance majeure des batteries actuelles. Cependant, la lithiation complète du silicium se fait au détriment d'une dégradation importante induite par un gonflement, allant jusqu'à 300 % entre l'état déchargé et l'état chargé de la batterie. Nous avons étudié les mécanismes opérant dans des électrodes de silicium lors de la charge rapide (en 15 minutes) de batteries commerciales utilisant du silicium qui n'est pas lithié complètement. Ces électrodes atteignent moins de 1 lithium par silicium en moyenne à pleine charge, alors que le silicium peut théoriquement accepter jusqu'à 3,75 lithium par silicium (Li_{3,75}Si). Ceci permet notamment de limiter les dégradations engendrées par le gonflement. Pour ce faire, nous utilisons la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du lithium 7, une technique spectroscopique permettant de sonder l'environnement chimique et électronique du lithium. L'approche operando de batteries, pour laquelle les mesures RMN sont effectuées en même temps que la batterie est chargée et déchargée, permet un suivi en temps réel des évolutions d'environnements chimique. Elle est particulièrement adaptée pour la compréhension des limitations cinétiques qui sont clés lors de la charge rapide des batteries. Cependant, l'étude de batteries commerciales par RMN operando est un véritable défi. Cette thèse se découpe en trois parties. Premièrement, nous avons étudié les limitations RMN liées à l'utilisation d'une batterie commerciale. Les métaux réduisent l'efficacité et perturbent la mesure RMN. Or les batteries étudiées dans cette thèse sont contenues dans un étui métallique et elles comportent de nombreux composants conducteurs par rapport aux études RMN operando dans la littérature. Nous avons donc étudié les effets de ces composants sur la mesure RMN. Deuxièmement, nous avons développé un montage permettant pour la première fois des mesures de spectroscopie RMN operando sur des batteries commerciales en « pouch ». Nous avons optimisé les connexions pour limiter les couplages entre courant de charge et mesures RMN et développé un nouveau résonateur

RMN adapté à l'analyse de ces « pouch ». Il permet également d'appliquer une pression sur la batterie, qui est nécessaire pour assurer des performances électrochimiques optimales. Enfin, nous avons étudié les limitations cinétiques lors de la charge rapide de batteries commerciales au silicium par RMN operando. Nous avons comparé les signatures RMN et électrochimiques des effets cinétiques pour différents protocoles de charge, à différents régimes de charge (30 heures, 3 heures, 30 minutes et 15 minutes), ou en maintenant le potentiel à pleine charge et à pleine décharge.