

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE (1)

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : « *Sciences des Matériaux* » (3)

Par

« **Branimir STAMENKOVIC** » (4)

« **Étude des Propriétés Redox des Catholyte Halogénures pour les Batteries Tout Solide** » (5)

« Investigation of the Redox Properties of Halide Catholytes for All-Solid-State Batteries »

Thèse présentée et soutenue à « **Institute des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN** », le « **22/10/2025** » (6)
Unité de recherche : **Institute des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, 44300 Nantes**

Rapporteurs avant soutenance :

Christian MASQUELIER Professeur des universités, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France
Montserrat CASAS CABANAS Senior scientist, CIC energiGUNE, Vitoria-Gasteiz, Espagne

Composition du Jury :

Attention, en cas d'absence d'un des membres du Jury le jour de la soutenance, la composition du jury doit être revue pour s'assurer qu'elle est conforme et devra être répercutée sur la couverture de thèse

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (8) (à préciser après la soutenance)
Examineurs :	Christian JORDY	Ingénieur de recherche, SAFT
	Claire VILLEVIEILLE	Directeur de Recherche LEPMI CNRS, Grenoble, France
Dir. de thèse :	Joel GAUBICHER	Directeur de Recherche, CNRS, IMN Nantes, France
Co-dir. de thèse :	Philippe MOREAU	Professeur des universités, Nantes Université

Invité(s)

Titre : Étude des Propriétés Redox des Catholyte Halogénures pour les Batteries Tout Solide

Mots clés : halogénure, à l'état solide, batterie, réversible, irréversible, redox

Résumé : Cette thèse présente une étude variations de pression mécanique durant approfondie des catholytes solides à base l'oxydation ont été révélées pour la première d'halogénures, en se concentrant fois. Ces résultats sont complétés par des particulièrement sur Li_2ZrCl_6 (LZC) et ses dérivés. expériences operando au synchrotron, qui Elle débute par l'analyse des caractéristiques montrent un rétrécissement de l'électrode et structurales du LZC et de son comportement des transformations de phase remarquables, redox lorsqu'il est associé au matériau actif de dévoilant le comportement chimio-mécanique cathode LiFePO_4 (LFP), y compris l'évolution de complexe de ces systèmes. l'impédance au cours du cyclage. L'étude se Enfin, des substitutions par des métaux dans le poursuit avec l'évaluation des performances du réseau trigonal du LZC ont permis d'améliorer LZC en combinaison avec d'autres matériaux de manière significative les conductivités actifs de cathode — LiMn_2O_4 (LMO), ioniques et électroniques. Ces nouveaux $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (LMFP) et $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LMNO) électrolytes montrent une réversibilité redox — mettant en évidence les limites et les accrue et des performances nettement perspectives d'amélioration de ces systèmes. supérieures avec des cathodes composites à Une série de catholytes $x\text{LiCl}-\text{ZrCl}_4$ a ensuite été base de LMFP et de LMO, rapprochant les synthétisée et caractérisée en termes de SSE halogénés d'une application pratique dans structure et de conductivité ionique. À l'aide de des batteries tout-solide à haute énergie. techniques operando en laboratoire, l'évolution directe de Cl_2 gazeux et les

Title : Investigation of the Redox Properties of Halide Catholytes for All-Solid-State Batteries

Keywords : halide, solid-state, battery, reversible, irreversible, redox

Abstract : This thesis presents a changes during catholyte oxidation. To comprehensive investigation of halide-based complement this, synchrotron-based operando solid-state catholytes, with a particular focus on XRD techniques reveal electrode shrinkage and Li_2ZrCl_6 (LZC) and its variants. We begin by striking phase transformations, offering new examining the structural characteristics of LZC insights into the complex chemo-mechanical and its redox behavior when paired with behavior of halide systems under applied LiFePO_4 (LFP) cathode active material (CAM), current. including insights into impedance evolution In the final part of the thesis, we explore metal during cycling. The study then extends to substitution within the trigonal LZC framework. evaluate the performance of LZC with other Incorporation of these species results in cathode active materials— LiMn_2O_4 (LMO), unprecedented enhancements in both ionic and $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (LMFP), and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electronic conductivities. These novel (LMNO)—highlighting both limitations and electrolytes exhibit markedly improved redox opportunities in these systems. reversibility and performance in LMFP and LMO Subsequently, we synthesize a series of $x\text{LiCl}-\text{ZrCl}_4$ composite cathodes, pushing halide SSEs closer to practical viability in high-energy all-solid-state batteries. features and ionic conductivities. Using operando laboratory-based techniques, we demonstrate for the first time the direct evolution of Cl_2 gas and significant mechanical pressure