

# THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : « *Sciences des matériaux* »

Par

**Mariia BOFANOVA**

« **Study of Li dynamics in Si-C/Gr composite electrodes using lithium tracing. Influence of prelithiation on SEI composition.** »

« Sous-titre de la thèse »

Thèse présentée et soutenue à Grenoble, le 2 juillet 2025

Unité de recherche : CNRS, UMR 6502, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)

## Rapporteurs avant soutenance :

Michael Deschamps Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans  
Laure Monconduit Directrice de recherche, CNRS-ICGM, Université de Montpellier

## Composition du Jury :

Président :	Prénom Nom	Fonction et établissement d'exercice (8) (à préciser après la soutenance)
Examineurs :	Jolanta Swiatowska	Directrice de recherche, CNRS, Chimie ParisTech (ENSCP)
	Michel Rosso	Directeur de recherche émérite, CNRS, Institut Polytechnique de Paris
	Sandrine Lyonnard	Directrice de recherche, CEA, IRIG

Dir. de thèse :	Nicolas Dupré	Chargé de recherche CNRS, IMN, Nantes Université
Co-dir. de thèse :	Eric De Vito	Directeur de recherche, CEA, Liten
Co-dir. de thèse :	Katharina Märker	Chargé de recherche, CEA, IRIG

## Invité(s)

Jean-Nicolas Audinot	Directeur de recherche, LIST
----------------------	------------------------------

**Titre :** Étude de la dynamique du Li dans les électrodes composites Si-C/Gr à l'aide du traçage isotopique du lithium. Influence de la pré lithiation sur la composition des SEI.

**Mots clés :** Traçage isotopique du Li, électrodes à base de Si, pré lithiation, RMN MAS et operando, ToF-SIMS, XPS

**Résumé :** Face à l'évolution rapide des besoins énergétiques, la demande de stockage d'énergie durable augmente. Si les batteries Li-ion dominent le marché, leur conception peut encore être améliorée. Les anodes composites silicium/graphite offrent une voie prometteuse pour améliorer les performances en atténuant les changements de volume pendant le cyclage. Cependant, les processus de lithiation/délithiation, le comportement du lithium et l'évolution de la SEI dans ces composites restent peu étudiés.

La première partie de ce travail se concentre sur l'étude des voies de déplacement du Li pendant la lithiation et la période de repos dans les électrodes Si-C/Gr, en utilisant la RMN MAS avec la méthodologie de traçage des isotopes du Li.

Nous avons déterminer/décrire les deux mécanismes possibles de déplacement du Li à travers la SEI pendant la lithiation et en l'absence de courant appliqué.

En outre, la migration du Li du Si vers le Gr pendant la période de repos a été examinée à l'aide de la RMN ex-situ et operando dans des cellules entières et des demi-cellules, la configuration RMN operando ayant été optimisée pour les expériences futures.

La deuxième partie explore l'impact de la pré lithiation par contact direct (via PVD) sur la SEI dans les électrodes Si-C/Gr en utilisant la RMN MAS, la ToF-SIMS et le XPS. La SEI a été analysée immédiatement après la pré lithiation et après un cycle.

**Title :** Study of Li dynamics in Si-C/Gr composite electrodes using lithium tracing. Influence of prelithiation on SEI composition.

**Keywords :** Li tracing, Si-based electrodes, prelithiation, MAS and operando NMR, ToF-SIMS, XPS

**Abstract :**

In a rapidly changing world, the demand for sustainable energy storage is growing. While Li-ion batteries dominate the market, their design still has room for improvement. Silicon/graphite composite anodes offer a promising route to enhance performance by mitigating volume changes during cycling. However, the lithiation/delithiation processes, lithium behavior, and SEI evolution in these composites remain underexplored.

The first part of this work focuses on studying Li movement pathways through the SEI during lithiation and rest period in Si-C/Gr electrodes, using MAS NMR with Li isotope tracing methodology. This approach allowed us to discover the two possible Li pathways during lithiation and without applied current.

Furthermore, Li migration from Si to Gr during the rest period was examined using ex-situ and operando NMR in full and half cells, with the operando NMR setup optimized for future experiments.

The second part explores the impact of direct contact prelithiation (via PVD) on the SEI in Si-C/Gr electrodes using MAS NMR, ToF-SIMS, and XPS. The SEI was analyzed immediately after prelithiation and after cycling.