

Thèse de doctorat de

NANTES UNIVERSITE
ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Etienne Le Calvez

**Electric energy storage materials and devices
for zero net energy buildings and clean transportation**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 15 Novembre 2022
Unité de recherche : Institut des Matériaux Jean Rouxel

Rapporteurs avant soutenance :

Liliane GUERLOU-DEMOURGUES

Professeur, CNRS – ICMCB, UMR 5026
Université de Bordeaux

Sophie Cassaignon

Professeur, CNRS – LCMCP, UMR 7574
Sorbonne Université

Composition du jury :

Président :

Examineurs : Rita Baddour-Hadjean

Directrice de recherche, CNRS – ICMPE, UMR 7182
Université Paris-Est

Christian Masquelier

Professeur, CNRS – UPJV, UMR 7314
Université de Picardie Jules Verne

Directeur de
thèse : Thierry Brousse

Professeur, IMN, UMR 5026
Université de Nantes

Co-encadrant : Olivier Crosnier

Professeur, IMN, UMR 5026
Université de Nantes

Co-encadrant : Bruce Dunn

Professeur, *University of California at Los Angeles*

Invités :

Margaud Lecuyer

Docteur, Blue Solutions

Cécile Tessier
Jérémy Pruvost

Docteur, SAFT
Professeur, GEPEA UCMR 6144
Université de Nantes

Titre : Matériaux et dispositifs de stockage de l'énergie électrique pour des bâtiments et des transports propres.

Mots clés : Batteries Li-ion, matériau à charge rapide, oxyde de niobium, création de site d'insertion, mesures *in situ/operando*

Résumé : Les batteries Li-ion sont des dispositifs de stockage de l'énergie ayant envahi le marché de l'électronique portatifs ainsi que des voitures électriques. Elles proposent une densité d'énergie relativement haute mais possèdent l'inconvénient d'une recharge lente à cause de l'électrode négative en graphite. Pour obtenir des temps de charge plus rapide, les oxydes de niobium ont émergé en raison de leurs structures cristallographiques particulières permettant l'insertion des ions Li^+ sans limitation de la diffusion de ces derniers dans le matériau.

Dans le même but d'augmenter la densité de puissance des batteries Li-ion, cette thèse a entrepris la synthèse et la caractérisation d'oxydes possédant des structures cristallographiques complexe principalement à base de niobium mais également composé d'argent, de titane, de tungstène et de molybdène. La création de lacune par substitution de l'argent par du lanthane dans la pérovskite AgNbO_3 a permis d'obtenir un premier matériau modèle vis-à-vis de l'insertion rapide

Ensuite, les propriétés d'échange ionique d'une série de matériau (KTiNbO_5 , $\text{Cs}_{0.5}\text{Nb}_{2.5}\text{W}_{2.5}\text{O}_{14}$, $\text{Rb}_2\text{TiNb}_6\text{O}_{18}$) ont été étudié dans le but de remplacer les ion K^+ , Cs^+ , Rb^+ par des protons ou des H_3O^+ . Chaque oxyde protoné présentant des propriétés d'insertion bien supérieur à son analogue possédant des ions alcalins.

Un large panel de méthode de caractérisation a été utilisé dans le but de caractériser les matériaux synthésés. D'un part, des caractérisations structurales grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX) et de la microscopie électronique à transmission ont permis de bien connaitre la structure cristallographique de ces oxydes. D'autre part, la compréhension des mécanismes d'insertion ont été résolu grâce à l'utilisation de méthodes originales tel que la DRX *in situ*, le mesure du potentiel entropique ou encore de la calorimétrie *operando*.

Title : Electric energy storage materials and devices for zero net energy buildings and clean transportation.

Keywords : Li-ion batteries, fast charging material, niobium oxide, insertion site creation, *in situ/operando* measurements

Résumé : Li-ion batteries are energy storage devices that have invaded the market for portable electronics and electric cars. They offer a relatively high energy density but have the disadvantage of slow charging due to the negative electrode based on graphite. To achieve faster charging times, niobium oxides have emerged due to their particular crystallographic structures allowing the insertion of Li^+ ions without limiting the diffusion of these ions in the material.

With the same aim of increasing the power density of Li-ion batteries, this thesis undertook the synthesis and characterisation of oxides with complex crystallographic structures mainly based on niobium but also composed of silver, titanium, tungsten and molybdenum. The creation of vacancies by substitution of silver by lanthanum in the perovskite AgNbO_3 allowed obtaining a first model material for fast insertion.

Next, the ion exchange properties of a series of materials (KTiNbO_5 , $\text{Cs}_{0.5}\text{Nb}_{2.5}\text{W}_{2.5}\text{O}_{14}$, $\text{Rb}_2\text{TiNb}_6\text{O}_{18}$) were investigated with the aim of replacing K^+ , Cs^+ , Rb^+ ions with protons or H_3O^+ . Each protonated oxide exhibits much better insertion properties than its alkali ion analogue.

A wide range of characterisation methods was used to characterise the synthesised materials. On the one hand, structural characterisation using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (HRTEM) has provided a good understanding of the crystallographic structure of these oxides. On the other hand, the understanding of the insertion mechanisms has been solved by using original methods such as *in situ* XRD, entropy potential measurement or *operando* calorimetry.