

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : « *(Sciences des Matériaux)* »

Par

Abbas KHAN

Tailored oxides and carbides as active materials for high power energy storage devices

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 16 Octobre 2024

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

Rapporteurs avant soutenance :

Isabelle MONOT-LAFFEZ

Professeur, GREMAN, CNRS – UMR 7347
Université de Tours

Valérie PRALONG

Directeur de recherche, CNRS – CRISMAT Caen, UMR 6508

Composition du Jury :

Président : Prénom Nom

Fonction et établissement d'exercice (8)

Examineurs : Thierry DJENIZIAN

Professeur de l'Ecole des Mines – IMT St Etienne

Andrea BALDUCCI

Full professor, Friedrich Schiller Universität Jena

Dir. de thèse : Thierry BROUSSE

Professeur, IMN, UMR 5026
Université de Nantes

Co-encadrant de thèse : Olivier Crosnier

Maître de conférences, IMN, UMR 5026
Université de Nantes

Invité(s)

Prénom Nom Fonction et établissement d'exercice

Titre : Synthèse d'oxydes et de carbures comme matériaux actifs pour des systèmes de stockage d'énergie de haute puissance

Mots clés: Pérovskites, Synthèse des phases MAX, Modifications structurales, Haute puissance, batteries Li-ion

Résumé: La conception de matériaux sur mesure utilisant des approches innovantes permettant des processus de charge/décharge plus rapides pourrait être la clé pour l'avancement de la mobilité électrique. Cette thèse examine des matériaux novateurs pour les électrodes négatives de batteries Li-ion, en se concentrant sur les oxydes multicationiques à base de niobium et les carbures de métaux de transition à base de titane. Les travaux de recherche explorent la synthèse, la structure et les propriétés électrochimiques de ces matériaux, avec une attention particulière aux modifications structurales et aux mécanismes de stockage des charges. Les principaux résultats incluent l'étude de l'activation électrochimique *in-situ* des matériaux et du comportement unique de stockage du Li^+ dans les matériaux

pérovskite AgNbO_3 et $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\Box_{2x}\text{NbO}_3$ (avec $0 \leq x \leq 0,40$; $\Box$ étant une lacune sur le site A). De plus, cette étude examine l'effet des lacunes du site A sur la structure et sur les propriétés d'insertion du Li^+ dans les structures $\text{K}_{1-3x}\text{La}_x\Box_{2x}\text{NbO}_3$ (avec $0 \leq x \leq 0,15$; $\Box$ étant une lacune sur le site A). En outre, des informations sur la voie de synthèse polyacrylamide pour les phases MAX à base de Ti et Al sont fournies. Ce travail présente des approches pour ajuster les matériaux de manière à l'échelle atomique, sans sacrifier la phase initiale, suggérant l'utilisation potentielle de pérovskites de type ABO_3 peu étudiées comme électrodes négatives. De plus, il offre des perspectives mécanistiques sur la synthèse chimique en solution des phases MAX pour leur utilisation comme électrodes de batterie lithium-ion.

Title : Tailored oxides and carbides as active materials for high power energy storage devices

Keywords: Perovskites, MAX phase synthesis, Structural modifications, High power, Li-ion battery

Abstract: Design of tailored materials using innovative approaches that allow faster charging/discharging processes could be the key for advancement of electric mobility. This thesis investigates novel materials for Li-ion battery negative electrodes, focusing on niobium-based multicationic oxides and titanium-based transition metal carbides. This research work explores the synthesis, structure, and electrochemical properties of these materials, with particular emphasis on atomic-scale structural modifications and Li^+ storage mechanisms. Key findings include the investigation of *in-situ* electrochemical activation and unique Li^+ storage behavior in AgNbO_3 model perovskite and $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\Box_{2x}\text{NbO}_3$ (with $0 \leq$

$x \leq 0.40$; $\Box$ is an A-site vacancy) tailored materials. Additionally, the study examines the effect of A-site deficiency on the structure and Li^+ insertion properties of $\text{K}_{1-3x}\text{La}_x\Box_{2x}\text{NbO}_3$ (with $0 \leq x \leq 0.15$; $\Box$ is an A-site vacancy). Furthermore, insights into the polyacrylamide synthesis route for Ti and Al-based MAX phases are provided. These work present approaches to atomically tailor the materials without sacrificing the pristine phase, suggesting the potential use of less common ABO_3 -type perovskites as negative electrodes. Additionally, it offers mechanistic insights into the wet chemical synthesis of MAX phases for their use as battery electrodes.