



English will follow

Proposition de thèse 2025-2028 Modélisation et caractérisation d'électrodes positives à base de verres pour accumulateurs Li-Ion et Na-Ion
--

Contexte :

Les matériaux amorphes de cathode pour batteries Li-ion (LiB) ont été explorés pour la première fois par le lauréat du prix Nobel 2019 M.S. Whittingham et ses collègues à la fin des années 1970 [1]. Cependant, la communauté scientifique s'est ensuite tournée vers des matériaux cristallins tels que LiCoO_2 et LiMn_2O_4 . Ils permettaient à l'époque un fonctionnement à des tensions plus élevées et simplifiaient l'assemblage des cellules en utilisant des matériaux d'anode initialement non lithiés à base de carbone au lieu de lithium métal. Récemment, en raison de la demande croissante de solutions de stockage à plus haute densité énergétique, les cathodes amorphes ont connu un regain d'intérêt. Il a été démontré que leurs capacités pratiques peuvent dépasser $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les verres phosphates/vanadates par exemple, contre généralement $150\text{-}190 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les matériaux cathodiques à base d'oxyde commerciaux conventionnels [2,3]. Malgré des tensions de cellule légèrement inférieures, cela pourrait conduire à des améliorations significatives de la densité énergétique. Néanmoins, les matériaux cathodiques amorphes connus sont toujours confrontés à de sérieux défis qui les empêchent d'être appliqués dans la pratique : i) Capacité irréversible élevée, ii) Faible conductivité électronique, iii) Cyclabilité limitée, iv) Manque de compréhension des phénomènes impliqués en raison de leur état amorphe, v) Compositions de cathodes vitreuses généralement à base de vanadium toxique.

Dans le but d'acquérir une compréhension plus approfondie de l'influence des métaux de transition, des formateurs de verre et des conditions de synthèse sur les performances électrochimiques du matériau de cathode [4], une thèse en collaboration avec le CEA (Marcoule et Grenoble) et l'Université Nationale de Singapour est proposée. L'étude visera à combiner différentes approches de simulation et de techniques expérimentales, telles que l'Apprentissage Machine pour concevoir des matériaux cathodiques encore plus performants [5,6], la modélisation informatique couplée à des techniques de caractérisation *in situ/operando* avancées, et enfin l'élaboration et l'évaluation des performances des matériaux synthétisés.

Objectifs et déroulement de l'étude :

L'objectif de la thèse est de développer des électrodes positives à haute densité énergétique à base de verre pour batteries Li-ion et Na-ion, présentant la plus faible teneur en matériaux critiques, et d'établir un lien entre leurs propriétés microstructurales et leurs performances électrochimiques.

Pour cela, la thèse s'articulera autour de trois tâches principales :

1. Exploration et modélisation de matériaux cathodiques par Intelligence Artificielle (IA),



2. Synthèse, caractérisation microstructurale et mesures des propriétés physiques des verres sélectionnés à la tâche 1 (DRX, MEB/EDS, ATD/ATG, mesures de conductivités ionique et électronique par SIE et chronoampérométrie)
3. Caractérisation électrochimique (cyclage galvanostatique, voltampérométrie cyclique et/ou SIE avec mesure des coefficients de diffusion des alcalins dans le verre) et couplage avec DRX et RMN lors de mesures *operando*.

La tâche 1 sera réalisée à l'Université Nationale de Singapour, la tâche 2 au CEA de Marcoule et la tâche 3 au CEA de Grenoble et à l'Université Nationale de Singapour. Le doctorant répartira son temps sur les trois sites avec une mobilité à Singapour d'un an au maximum.

Dans la tâche 1, l'espace de compositions sera exploré de manière itérative à l'aide d'un apprentissage automatique de type réseau de neurones afin de prédire l'aptitude à la formation du verre et les performances électrochimiques. Ces modèles seront construits à partir d'observations expérimentales, de descripteurs chimiques simples et d'évaluations DFT. Les résultats obtenus lors des tâches 2 et 3 seront intégrés à la base de données Apprentissage Machine et les calculs seront affinés.

Dans la tâche 2, le développement de la composition du verre (formulation et synthèse) sera guidé par une approche d'apprentissage automatique développée lors de la tâche 1. Cela permettra de vérifier les prédictions et de fournir un retour d'information basé sur les données disponibles. Différentes techniques de caractérisation seront utilisées, telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle par thermogravimétrie (ATD/TG), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS), ainsi que des mesures de conductivité électrique.

Dans la tâche 3, les verres synthétisés dans la tâche 2 seront testés électrochimiquement en pile bouton et caractérisés ante-mortem, post-mortem, in-situ ou *operando*. Les performances électrochimiques obtenues (capacité irréversible lors du premier cycle, rétention de capacité et cyclabilité, densité d'énergie, tenue en puissance, coefficients de diffusion du Li^+ et, le cas échéant, du Na^+) seront étudiées à Grenoble. Des mesures *operando* seront réalisées à Singapour pour déterminer l'évolution des caractéristiques microstructurales des verres au cours du cyclage, en combinant la DRX ou la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Organisation par année :

- **Année 1 :** Détermination de composition de verre d'intérêt à l'aide d'un apprentissage automatique de type réseau de neurones, synthèse de matériaux, caractérisation des matériaux amorphes de départ.
- **Année 2 :** Etude des mécanismes d'insertion-désinsertion, études des mécanismes de vieillissement avec couplage techniques *operando* ou in-situ. Boucle d'identification des meilleures compositions et intégration des résultats dans la base de données.
- **Année 3 :** Optimisation des matériaux, réalisation de synthèse, caractérisation des matériaux amorphes de départ et test électrochimiques.

Cette thèse permettra au candidat.e d'acquérir une expérience professionnelle multidisciplinaire valorisable dans des domaines allant de l'intelligence artificielle, des verres au stockage électrochimique de l'énergie. Il développera des compétences sur la modélisation, les matériaux et l'électrochimie. De plus, grâce à son environnement de travail, il pourra assimiler une culture sur le conditionnement des déchets nucléaires.



Références

- [1] M.S. Whittingham et al. (1980) Amorphous Cathodes for Lithium Batteries. In: D.W. Murphy et al. (eds.) Materials for Advanced Batteries. NATO Conference Series (VI Materials Science), vol 2. Springer, Boston, MA.
- [2] A. K. Kercher et al., J Electrochem. Soc. 163 (2016) A131-A137. <https://doi.org/10.1149/2.0381602jes>
- [3] J. Ding et al., Small 20 (2024) 2304270. <https://doi.org/10.1002/sml.202304270>
- [4] A. Delanoë et al. Mater. Lett. 382 (2025), 137879. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137879>
- [5] I.A. Moses et al., J. Power Sources 546 (2022) 231977. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231977>
- [6] T. Jin et al. Chem. Soc. Rev 49 (2020) 2342-2377. <https://doi.org/10.1039/C9CS00846B>

Informations générales

Encadrement :

Directeur de thèse : Sébastien Martinet sebastien.martinet@cea.fr

Co-encadrant : Stefan Adams mseasn@nus.edu.sg

Co-encadrante : Julia Agullo, julia.agullo@cea.fr

Durée de thèse : 3 ans, démarrage T4 2025 / T1 2026

Lieux : CEA Marcoule (Gard, France), CEA Grenoble (Isère, France), Université National de Singapour (Singapour)



Thesis proposal 2025-2028

Modeling and Characterization of Glass-Based Positive Electrodes for Li-Ion and Na-Ion Batteries

Context

Amorphous cathode materials for Li-ion batteries (LiB) were first explored by the 2019 Nobel Prize Laureate M.S. Whittingham and his co-workers in the late 1970s [1]. However, the scientific community later shifted focus to crystalline materials such as LiCoO_2 and LiMn_2O_4 . They enabled operation at higher voltages and simplified cell assembly by using initially non-lithiated anode materials based on carbon instead of lithium metal. Recently, due to the increasing demand for higher energy density storage solutions, there has been renewed interest in considering amorphous or glassy cathodes. It has been demonstrated that their practical capacities can exceed $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in phosphate/vanadate glasses for example, compared to typically $150\text{--}190 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for conventional commercial oxide cathode materials [2,3]. Despite somewhat lower cell voltages, it could lead to significant enhancements in energy density. Nevertheless, the known amorphous cathode materials still face serious challenges prevent them from practical application: i) High irreversible capacity, ii) Low electronic conductivity, iii) Limited cyclability, iv) Lack of understanding of the involved phenomena due to their amorphous state, v) Most of the glassy cathode compositions explored so far are based on toxic vanadium.

In order to gain a deeper understanding of the influence of transition metals, glass formers, and synthesis conditions on the electrochemical performance of the cathode material [4], a PhD thesis is proposed in collaboration with CEA (Marcoule and Grenoble) and the National University of Singapore. The study will aim to combine various simulation approaches and experimental techniques, such as machine learning to design even more efficient cathode materials [5,6], computational modeling coupled with advanced in situ/operando characterization methods, and finally the development and performance evaluation of the synthesized materials.

Objectives and Study Outline

The objective of the thesis is to develop high-energy-density glass-based positive electrodes with the lowest content of critical materials and to establish a link between their microstructural properties and electrochemical performance.

The thesis will be organized around three tasks:

- 1) AI-based cathode materials design and modeling
- 2) Laboratory synthesis, microstructural characterization, and physical property measurements of the glasses identified in task 1 (XRD, SEM/EDX, TGA/TG, EIS, chronoamperometry)
- 3) Electrochemical and operando characterization with XRD and NMR.

Task 1 will be carried out in National University of Singapore, Task 2 in CEA Marcoule, and Task 3 in CEA Grenoble and Singapore. A PhD student under the supervision of Sébastien Martinet (Grenoble) will be involved in the different tasks of the project. The doctoral student will split their time between the three sites.

In Task 1, the composition space will be explored iteratively using neural network-type machine learning to predict the glass forming ability and electrochemical performance. These models will be built from experimental observations, simple chemical descriptors, and DFT evaluations. The results obtained in Tasks 2 and 3 will be fed back into the ML database, and calculations will be fine-tuned.



In Task 2, the development of the glass composition (formulation and synthesis) will be guided by a machine learning approach developed in Task 1. This will allow for the verification of predictions and provide feedback based on the available data. In addition to X-ray diffraction (XRD), we will perform Thermogravimetry Differential Thermal Analysis (DTA/TG), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), and electrical conductivity measurements as part of the characterizations.

In Task 3, the glasses synthesized in Task 2 will be tested electrochemically in coin cell and characterized *ante-mortem*, *post-mortem*, *in-situ* or *operando*. Electrochemical performances (reversible and irreversible capacities during the first cycle, power retention, cyclability, Li^+ diffusion coefficients, and, where applicable, Na^+ diffusion coefficients) will be studied in Grenoble. Operando measurements will be carried out in Singapore to determine the evolution of the microstructural characteristics of the glasses during cycling, combining XRD or Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Organization by year

- **1st year:** Determination of target glass compositions using neural network-based machine learning, synthesis of materials, and characterization of the initial amorphous samples.
- **2nd year:** Investigation of insertion and deinsertion mechanisms, as well as aging processes, using coupled operando and in situ techniques. Iterative loop for identifying optimal compositions and integrating the results into the database.
- **3rd year:** Materials optimization, synthesis, characterization of the initial amorphous materials, and electrochemical testing.

This thesis will enable the candidate to gain valuable professional experience in artificial intelligence, glass science, and energy storage. They will develop skills in modeling, materials science, and electrochemistry. Additionally, thanks to the work environment, they will have the opportunity to become familiar with the culture of nuclear waste conditioning.

Références

- [1] M.S. Whittingham et al. (1980) Amorphous Cathodes for Lithium Batteries. In: D.W. Murphy et al. (eds.) Materials for Advanced Batteries. NATO Conference Series (VI Materials Science), vol 2. Springer, Boston, MA.
- [2] A. K. Kercher et al., J Electrochem. Soc. 163 (2016) A131-A137. <https://doi.org/10.1149/2.0381602jes>
- [3] J. Ding et al., Small 20 (2024) 2304270. <https://doi.org/10.1002/sml.202304270>
- [4] A. Delanoë et al. Mater. Lett. 382 (2025), 137879. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137879>
- [5] I.A. Moses et al., J. Power Sources 546 (2022) 231977. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231977>
- [6] T. Jin et al. Chem. Soc. Rev 49 (2020) 2342-2377. <https://doi.org/10.1039/C9CS00846B>

General information

Supervision:

Thesis director: Sébastien Martinet sebastien.martinet@cea.fr

Co-supervisor: Stefan Adams mseasn@nus.edu.sg

Co-supervisor: Julia Agullo, julia.agullo@cea.fr

Thesis Duration: 3 years, starting Q4 2025 / Q1 2026

Host institutions: CEA Marcoule (Gard, France), CEA Grenoble (Isère, France), National University of Singapore (Singapore)