

Batteries "tout solide" Li-ion

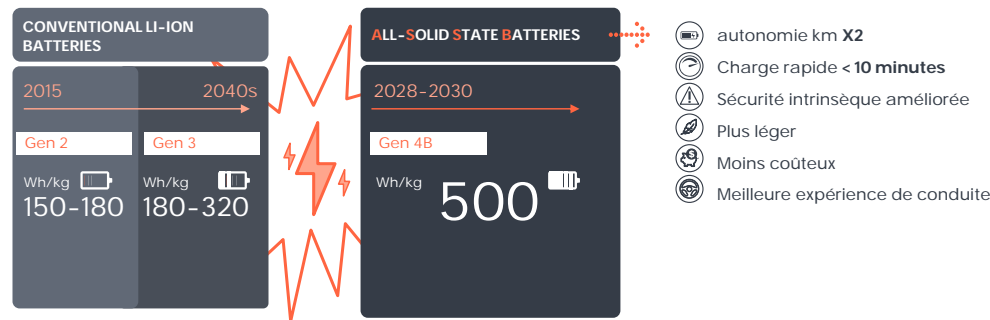
Innovation et perspectives d'industrialisation des électrolytes sulfures

Dr Valérie Buissette
Directeur Programme Solid State Batteries & Na-ion



Les batteries "tout solide" (ou ASSB*) ont le potentiel de surpasser les batteries conventionnelles, offrant performance et sécurité améliorées

Proposition de valeur attendue pour les véhicules électriques



² V.Buissette, Juin 2025. Les Défis de la Chimie.

* ASSB : All Solid State Batteries

Les batteries tout-solide sont également un atout pour les applications de spécialité en dehors des véhicules électriques

Les premières batteries tout solide à base de Sulfures sont commercialisées depuis 2023.

ALL-SOLID STATE BATTERIES	Applications envisagées
Large gamme de température d'utilisation (-40°C / + 100°C)	Aviation & spatial
Sécurité, absence de liquide	Equipements médicaux
Durée de vie	Electronique grand public
Compromis Puissance / Energie	Robotique, robots humanoïdes
Simplification des architectures	Capteurs
	Applications industrielles

Source : websites of Maxell, Kanadevia, SAFT, NASA, JASA (June 2025)



³ V.Buissette, Juin 2025. Les Défis de la Chimie.

Les batteries tout-solide utilisent de nouveaux électrolytes résultant d'innovations de rupture

De nouveaux électrolytes non-liquides, non inflammables

... qui permettent l'utilisation d'anodes plus performantes (Li-Metal, anode-less, Silicium)

... qui permettent des designs plus compacts (stacking, intégration...)

	Chimie de l'électrolyte	Cellule électrochimique
Conventional Lithium Ion Batteries	<p>Mobilité des ions Li⁺ solvatés dans un liquide Formulation organique multi-composants</p>	<p>Electrolyte liquide</p>
All Solid State Batteries	<p>Mobilité d'ions Li⁺ libres dans un cristal Poudre inorganique mono-composant</p>	<p>Electrolyte solide</p>

⁴ V.Buissette, Juin 2025. Les Défis de la Chimie.

Différentes chimies d'électrolytes sont envisagées pour les batteries "solide"

Batterie Semi-Solide - (300 – 400 Wh/kg)		Batterie Tout-Solide (ASSB) - (500 Wh/kg)	
Electrolytes "gelifiés" Sels de Lithium (& conducteurs inorganiques)	+ Amélioration incrémentale de la sécurité et de la densité d'énergie + Adaptation aux lignes existantes	Nouveaux électrolytes non liquides, non inflammables	+ Saut de performance en termes de sécurité et de densité d'énergie + Compatibilité avec les matériaux actifs plus performants + Architectures plus compactes + Nouveaux procédés de fabrication
Première génération de batteries dites "solides" Déjà en phase d'implémentation industrielle		POLYMER ASSB OXIDE ASSB	<p>SULFIDE ASSB :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Conductivité Li équivalente au liquide • Rupture en terme de densité d'énergie • Processable en composite <p>Les annonces des fabricants de batteries et des OEMs positionnent cette technologie comme la plus prometteuse sur le segment des EV de haute performance</p>



Stellantis + Factorial (site web Stellantis)



Toyota LQ (site web de Toyota)



BMW + Solid Power (site web BMW)



Mercedes + Factorial (site web mercedes)



La technologie Tout-Solide à base d'électrolyte Sulfure est maintenant positionnée sur toutes les feuilles de route des fabricants de batteries (et OEM)



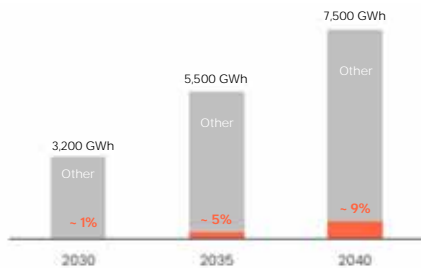
Investissements massifs publics et privés, notamment en Asie, couvrant à la fois la R&D et le soutien à l'industrialisation.

Sources: Public news, websites, public conferences, and published patents/papers, analyzed by Syensqo



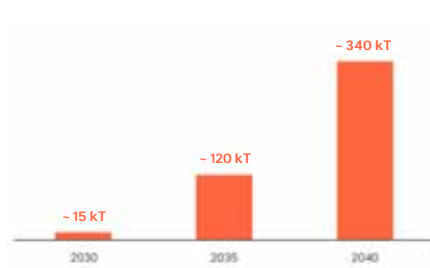
Les batteries "tout solide" ne vont pas remplacer les batteries Li-ion mais compléter l'offre existante sur les segments de performance.

Pénétration de la technologie Sulfide based ASSB vs Lithium-Ion Batteries jusqu'à 2040, **en GWh**



> Besoin de nouvelles unités de production de cellules

Volumes d'Électrolytes Sulfides nécessaires jusqu'à 2040, **in kT** (hyp. 500 T/GWh)

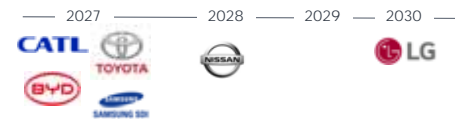


> Mise en place d'une chaîne de valeur pour l'électrolyte solide



La technologie Tout-Solide à base d'électrolyte Sulfure : les verrous à lever

Annonces publiques de mise sur le marché (Mai 2025)



- > Premiers prototypes à l'horizon 2027 (lignes MWh/GWh)
- > Adoption massive (multi-GWh lines) à l'horizon 2030+ ?

Aujourd'hui, l'atteinte du TRL 5 est confirmée

- > Plusieurs acteurs majeurs ont annoncé avoir atteint le TRL 5, y compris avec des anodes Li-metal ou les design anode-less
- > Des verrous majeurs ont été levés, relatifs au procédé de fabrication & à la gestion de la pression.

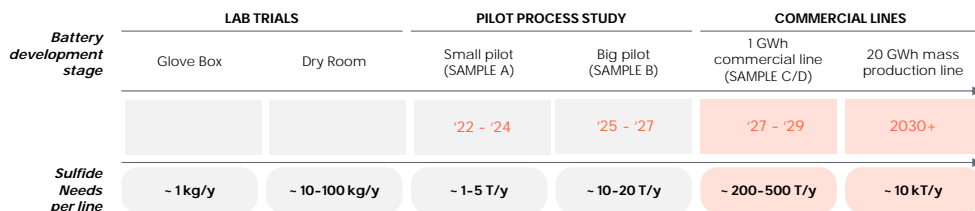
Les enjeux pour l'avenir (TRL 7/8 d'ici 2027+)

- > Confirmer les atouts de performance et les designs de cellules en Sample B/C/D.
- > Développer un procédé de fabrication des cellules compétitif et investir dans des nouvelles lignes de production
- > Sécuriser la chaîne de valeur, et principalement la mise à disposition de l'électrolyte solide (et de l'anode) à l'échelle, la qualité et au coût attendu



Les enjeux spécifiques relatifs à l'électrolyte Sulfure

- > Produit de spécialité, devant être produit à des mailles élémentaires du millier de tonnes
- > Montée en échelle à un rythme soutenu avec des capex très conséquents
- > Régionalisation de la chaîne de valeur (coût, sustainability, souveraineté, sécurité de l'approvisionnement)



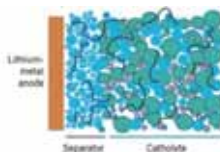
Développement rapide des écosystèmes au Japon, en Corée, et plus récemment en Chine.

9 V.Buissette, Juin 2025. Les Défis de la Chimie.



Eléments de réflexion sur le design d'une cellule à base d'Électrolyte Sulfure

Représentation schématique d'une cellule de batterie tout solide



Performance intrinsèque en énergie (& en puissance)

Anode	Séparateur	Cathode
<ul style="list-style-type: none"> - anode-less - Li-Metal très fin - 100% Si - collecteur adapté 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible épaisseur - Conductivité ionique élevée - Résistance aux dendrites 	<ul style="list-style-type: none"> - CAM haut voltage (high Ni) - Fort loading, forte épaisseur - Faible teneur en électrolyte - Additifs conducteurs et collecteur adapté

Compatibilité électrochimique	Intégrité mécanique	Procédés de fabrication extrapolables	Coût
<ul style="list-style-type: none"> > Chacun des matériaux et leurs interfaces sont ajustés à façon et en synergie > Stabilité & formation de couches interfaciales contrôlées 	<ul style="list-style-type: none"> > Systèmes "composites" (Utilisation de liants) > Electrolytes ductiles > Matériaux actifs à la microstructure optimisée > Pression de cyclage suffisante mais minimisée 	<ul style="list-style-type: none"> > Enduction par voie liquide (nouveaux liants/solvants) ou passage à des procédés secs. > Densification des couches optimisée > Réduction de la sensibilité à l'air / à l'humidité > Simplification de l'architecture 	<ul style="list-style-type: none"> > Minimisation de la quantité d'électrolyte, et choix de l'anode > Procédés optimisés et économes > Chaîne de valeur intégrée / en collaboration

10 V.Buissette, Juin 2025. Les Défis de la Chimie.



De la cellule au matériau "Électrolyte Sulfure" : les points clé de performance



Choix de la composition chimique

- Conductivité ionique
- Conductivité électronique
- Compatibilité électrochimique à haut et bas potentiel.
- Propriétés mécaniques intrinsèques
- Sensibilité à l'air / l'humidité
- Stabilité thermique

Optimisation de la distribution de taille des grains

- Permet la fabrication de cellules de haute densité d'énergie (cathode et séparateur)
- Est critique dans la gestion de la compatibilité mécano-chimique des interfaces au cyclage.

Optimisation de la chimie de surface des grains

- Améliore la stabilité de la poudre
- Permet de préserver les propriétés intrinsèques des grains
- Améliore les interfaces et les compatibilités chimiques et électrochimiques avec les autres composants

- La famille des Thiophosphate de Lithium est préférée, de multiples variations sont possibles.

- Il est souvent nécessaire de trouver un compromis entre taille et conductivité ionique de la poudre

- Héritée du procédé et/ou contrôlée à façon.



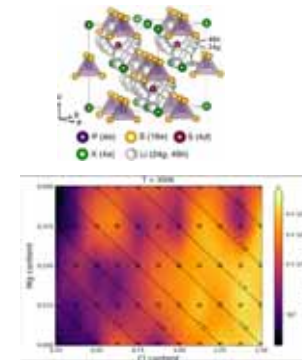
11 V.Buissette, Juin 2025. Les Défis de la Chimie.

Les électrolytes Sulfures : quelle composition chimique choisir ?

Famille d'électrolytes sulfures possédant les plus hautes performances

Famille	Exemple	Conductivité ionique (à T°C amb. sur pastille)	Premières publications emblématiques	Développements récents autour de la composition
LGPS & LGPS-analogs	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_3\text{S}_{12}$ $\text{Li}_{10}\text{SnP}_3\text{S}_{12}$	> 10 mS/cm < 5 mS/cm	2011 (Kano et al)	dopants cationiques dopants anioniques
Argyrodites	$\text{Li}_4\text{PS}_4\text{X}$ (X = Cl, Br, I)	1 - 10 mS/cm	2008 (Deiseroth et al)	stoechiométrie choix halogénés dopants cationiques dopants anioniques
Glassy / Glass ceramics	Li_3PS_4 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_{11}$ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$	1 - 7 mS/cm	2007 (Tatsumisago et al)	dopants halogénés dopants cationiques fraction amorphe

Exemple d'optimisation de composition (dopage cationique) sur une composition argyrodite, par modélisation DeepMD (Syensqo / EPFL)



- > De nouvelles compositions découvertes récemment
- > Chacune ouvre de nouveaux territoires à explorer (académique & industriel)
- > Le travail de synthèse des matériaux est clé pour révéler des propriétés améliorées.

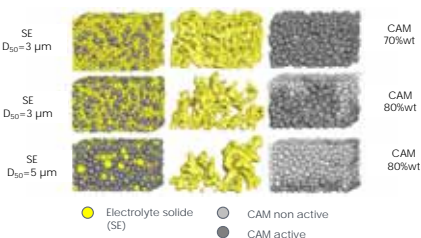
12 V.Buissette, Juin 2025. Les Défis de la Chimie.

S. Muy et al, Chemistry of Materials, 2025



Les électrolytes Sulfures : quelle taille viser ?

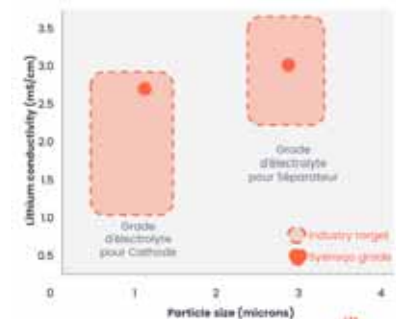
Modélisation des effets de taille de l'électrolyte et la fraction d'électrolyte sur la cathode (2020)



Ceder et al, Adv. Ener. Mat. 2020



Cibles de taille et de performance pour l'électrolyte Sulfure généralement adoptées par l'industrie (2025)



Les cibles produit dépendent de chaque application. Néanmoins, l'industrie converge vers un consensus qui permet de s'engager dans la montée en échelle de la technologie.

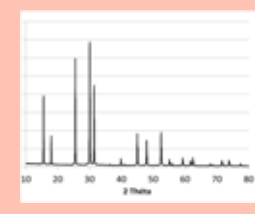


Les électrolytes Sulfures Syensqo : propriétés physico-chimiques

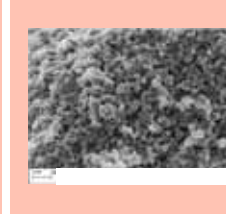


Excellente cristallinité et pureté phasique, combinée à une taille de particules très fine

XRD DIAGRAM



SEM PICTURE

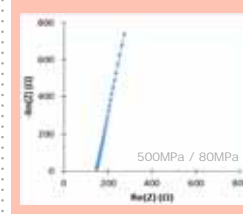


Une excellente pureté phasique est obtenue

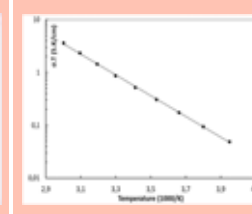


Haute conductivité ionique (Lithium)

NYQUIST PLOT



ARRHENIUS PLOT



Conductivité ionique contrôlable entre 3 et 7 mS/cm à température ambiante



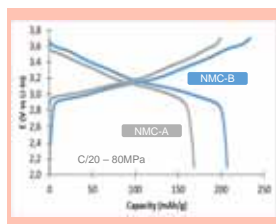
Les électrolytes Sulfures de Syensqo : compatibilité avec les matériaux actifs



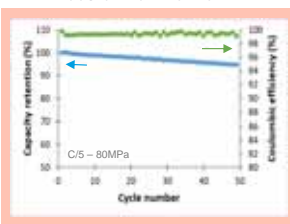
Performance de l'électrolyte à la cathode

NMC + SE
 Thick SEL
 Li-In alloy

1ST CYCLE VOLTAGE PROFILE



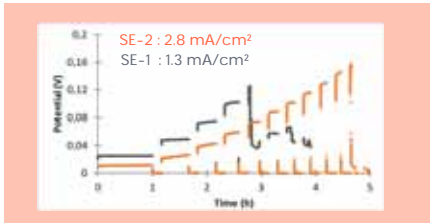
CAPACITY RETENTION AND COULOMBIC EFFICIENCY



Performance de l'électrolyte en séparateur (vs Lithium)

Li
 SE
 Li

PLATING-STRIPPING



L'électrolyte doit être choisi en synergie avec le matériau actif

Les densités critiques de courant dans les tests simplifiés montrent la bonne stabilité vs Li-metal



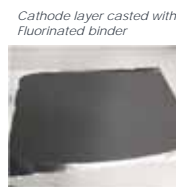
Les électrolytes Sulfures de Syensqo : performance en cyclage des Produits Pilote, formulés en catholyte composite

Cyclage de cathode composite formulée

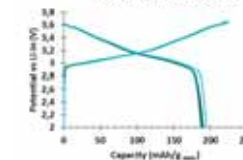
811-Casted Cathode
 Thick SEL
 Li-In alloy

Cathode: NMC811, 20%wt Sulfide, 2wt% C65 and Syensqo binder, densified at 500MPa.
 2.5 mAh/cm²

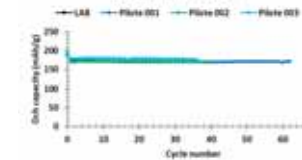
Conditions: CC/CV - 2-3.65V
 C/20 → C/5
 60°C - 80MPa



1st Cycle @ C/20 - 60°C - 80MPa



Capacity retention @ C/5



Bonne rétention de capacité dans les tests de cyclage d'un catholyte composite



Les électrolytes Sulfures de Syensqo : performance en séparateur

✓ Solid Electrolyte Layer (SEL)

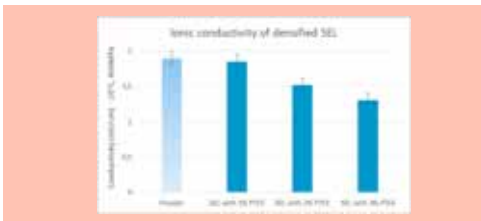
DRY PROCESSED FILMS with PTFE



Bonnes propriétés mécaniques des films à très faible teneur en liant
Bonne performance des films obtenus, sans dégradation de la conductivité ionique

SS	SEL : Sulfide & PTFE, densified at 400 MPa
Dry processed SEL	
SEL	
SS	

PERFORMANCE OF DENSIFIED SEL FILMS



Produire des électrolytes solides en France, à l'échelle industrielle ?

Des matériaux de haute performance et des chimies industrialisables

- > Poudres d'Électrolytes Solides Sulfures avancés : une chimie de Spécialité
- > Des matériaux facilement intégrables en composites
- > Conception de procédés durables
- > Équipes R&D expérimentées, de la synthèse des matériaux à leur application



Une production régionale et à grande échelle

- > Outil "kilo-lab" pour le développement des grades les plus innovants (Paris)
- > Outil "Pilote" semi-industriel pour le passage grande échelle (La Rochelle)
- > Sécurisation de l'approvisionnement en matières premières critiques
- > Plan d'industrialisation en Europe initié



Un écosystème vertueux

- > Support de financement IPCEI, de l'Etat et des Régions
- > Collaborations académiques
- > Des partenariats privilégiés en Europe
- > Une présence mondiale dans la chaîne de valeur des batteries



Merci !

valerie.buissette@syensqo.com

