

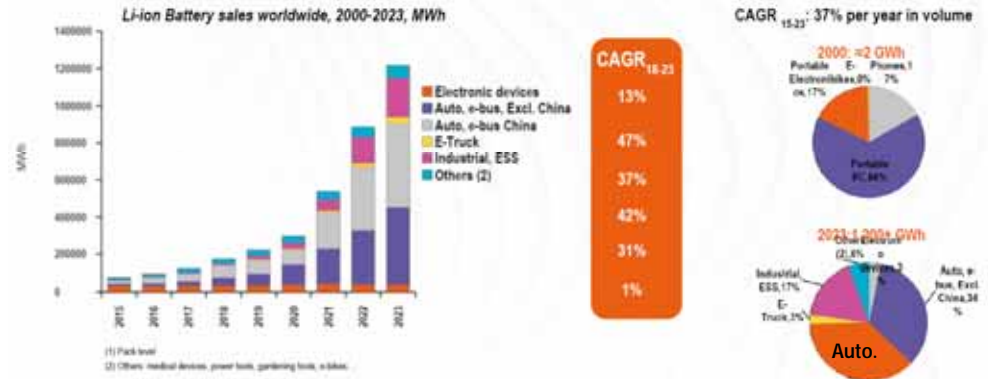
Batteries Li-ion: Etat de l'art et perspectives

Patrice Simon, Université Toulouse III - Paul Sabatier
patrice.simon@univ-tlse3.fr



Li-ion battery market 2000-2023

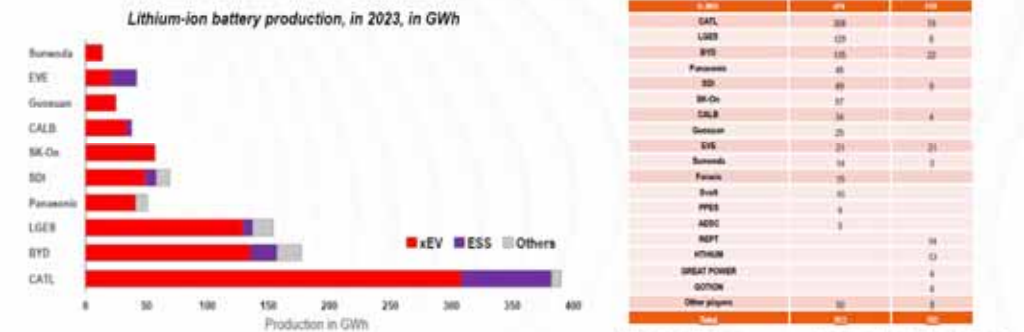
In 2023, EV, e-buses & e-trucks account for 75% of the li-ion battery market with a total LIB market of 1 200 000+ MWh



Source: Avicenne Energy (C. Pillot, Octobre 2024)

Introduction : Production de batteries Li-ion

In 2023, the Worldwide li-ion battery market represents >1200 GWh, with CATL producing 390 GWh, BYD 177 GWh & LG 155 GWh – ESS account for 185 GWh



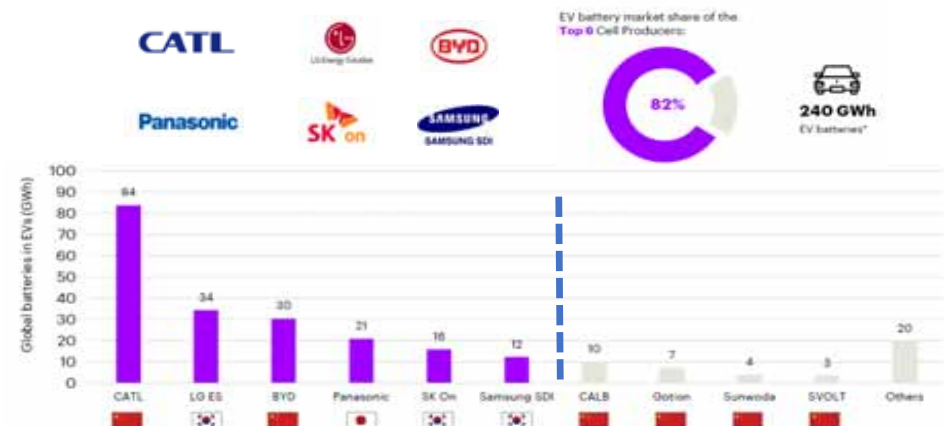
(1) xEV including trucks, buses, ESS, industrial, portable, power tools, E-bikes, LSEV, Medical, Space, aviation, train, marine, and many more

(2) eV including all kind of electric passenger cars HEV, PHEV & EV - excluding E-bikes, E-trucks, E-buses, Other lithium-ion battery market (including eV)

1200 GWh en 2023 ; 85% pour VE
CATL (Chine) : 33% de la production mondiale

Source: Avicenne Energy (C. Pillot, Octobre 2024)

Introduction : fabricants batteries Li-ion



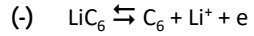
- CATL (Chine): #1
- 82% production par 6 fabricants (Asie)

Source: P Wunderlich, Accenture, 2023

1. Batteries Li-ion : principe

Intercalation Li⁺ aux deux électrodes

Anode : graphite

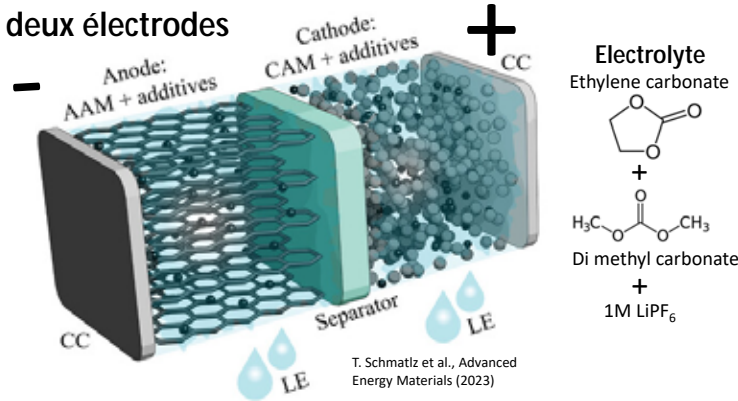
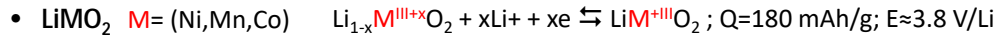


C=372 mAh/g; E≈0.1 V vs Li

Ions Li⁺ :

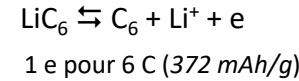
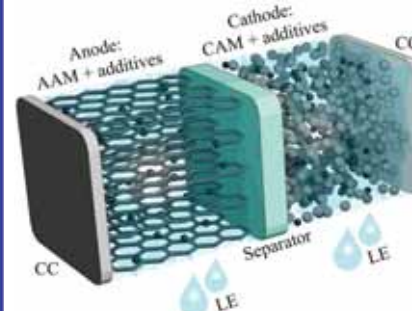
insérés en charge
désinsérés en décharge

Cathode:

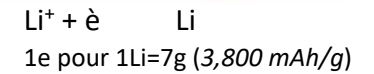
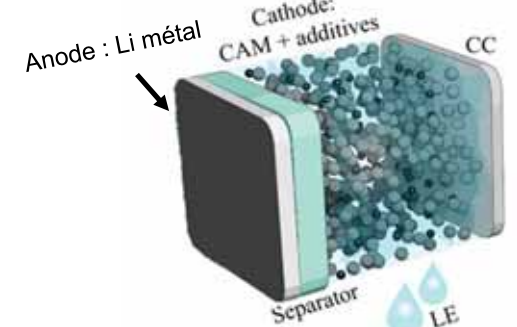


1. Et le Li métal ?

Batteries Li ion :
Anode = graphite



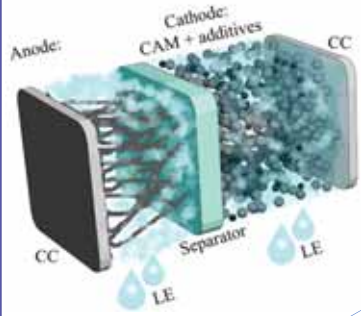
Batteries Li métal : anode = Li métal



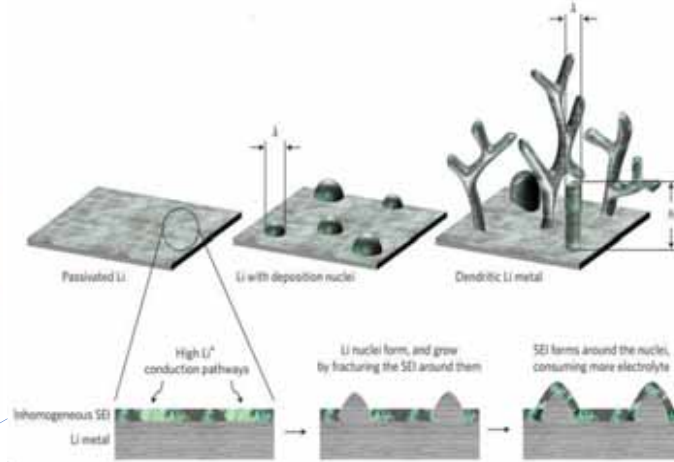
→ Capacité Li métal x10 vs graphite → Pourquoi le graphite?

1. Et le Li métal ?

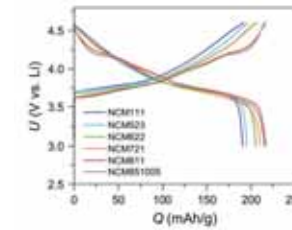
Anode en Li métal :



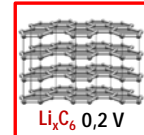
Couche de passivation (SEI) -
réduction électrolyte



2. Chimie des batteries Li ion : cathode NMC

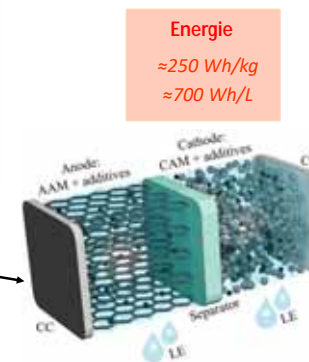


Negative

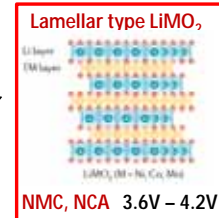


Caractéristiques:

- Tension moyenne : 3,7 V
- Forte densité d'énergie (250 Wh/kg cellule)
- Haute teneur Ni : pb sécurité (thermal runaway)



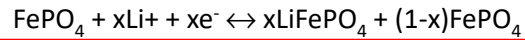
Positive



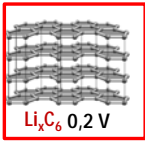
Diminuer teneur en Co dans LiCoO₂:

- Substitution Co avec Ni, Mn
→ Chimie NMC 811: LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}
Ni(+2→+3→+4) et Co(+3→+4)
- Substitution Co avec Ni and Al
→ Chimie NCA : LiNi_{0,8}Al_{0,05}Co_{0,15}

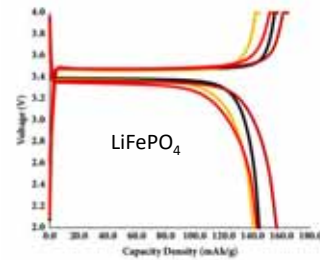
2. Chimie des batteries Li ion : cathode LFP



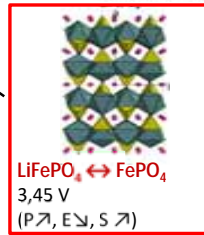
Negative



Energie
≈180 Wh/kg
≈350 Wh/L



Positive



Caractéristiques:

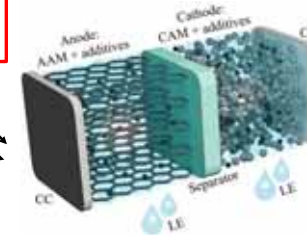
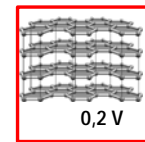
- Tension 3,35 V constante
- Puissance élevée
- Pas de Co, Ni
- Mais densité d'énergie limitée (3,4 V)

2. Chimie batteries Li-ion : anode Si

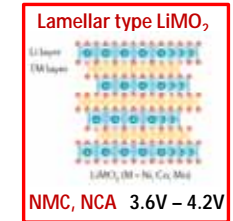
Negative



Energie
>240 Wh/kg
>700 Wh/L



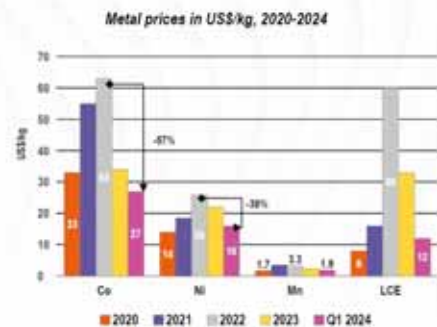
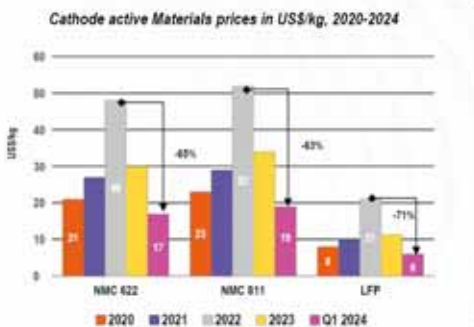
Positive



Caractéristiques:

- $\text{Si} + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Si}$, avec $x \leq 4,4$
- Forte capacité (4,000 mAh/g) MAIS forte variation de volume (+350%) → cyclabilité !
 - Mélange % Si avec graphite

2. Chimie batteries Li-ion : coûts



2024: prix des CAM et métaux fortement baissé (pic 2022)

NMC : plus chère vs LFP, densité énergie plus élevée (mais sécurité)

LFP : plus faible coût vs NMC, densité énergie plus faible, sécurité

Source: Avicenne Energy (Octobre 2024)

2. Chimies Li-ion : résumé

(électrolyte liquide)

Matériaux (+)	Abréviation	Avantages	Inconvénients
$\text{Li}(\text{Ni Co Al})\text{O}_2$	NCA	Energie +	Sécurité, coût
$\text{Li}(\text{Ni Mn Co})\text{O}_2$	NMC	Energie +	Sécurité
LiFePO_4	LFP	Sécurité, coût	Energie plus faible
Matériaux (-)	Abréviation	Avantages	Inconvénients
Carbones (graphite/amorphe)	LiC_6	Légèreté, REX	sécurité
Titanates	LTO	Longévité, sécurité, puissance	Energie plus faible, coût
Alliages métalliques	Sn, SiC...	Energie	Longévité – Cyclage (développement)

Aucune chimie ne satisfait tous les besoins

Source: L. Torcheux, EdF

2. Usines (Gigafactories)

Announced Europe production capacity*
Announced production capacity in 2030: ≈1,700 GWh

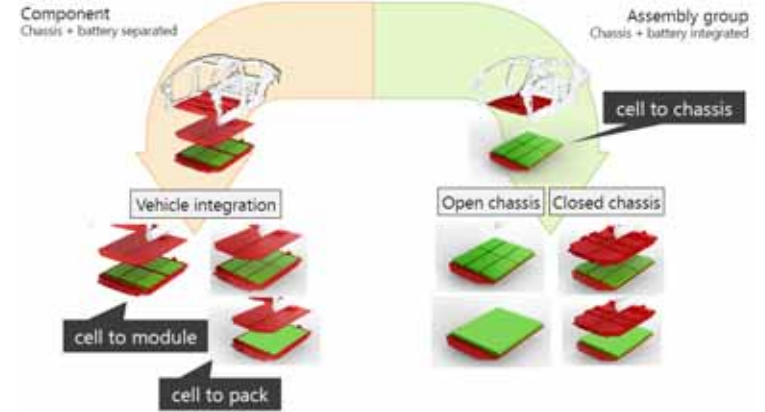


En France: 5 Gigafactories

- ACC (TOTAL Energies, Stellantis, Mercedes) ; Verkor (Renault); Blue Solutions
- ENVISION AESC (Chine-Japon-US), Prologium (Taïwan)

Avicenne, 10/2024

3. Des cellules aux Batteries



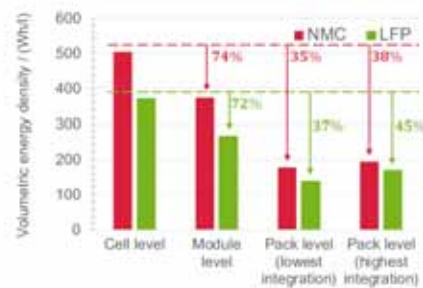
Cell-To-Pack (CTP) design: skip the module step, and make packs directly from the cells; packs fixed to chassis

Cell-To-Chassis (CTC) design: skips modules and the independent pack unit. Cells directly integrated in chassis

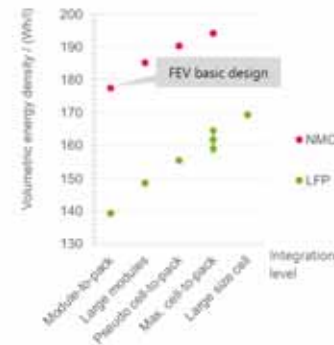
Source: G. Blanc (FEV), Batteries 2022, Lyon, Octobre 2022

3. Des cellules aux Batteries

VOLUMETRIC CELL TO PACK RATIO (VCTP)



ENERGY DENSITY TREND ON PACK LEVEL

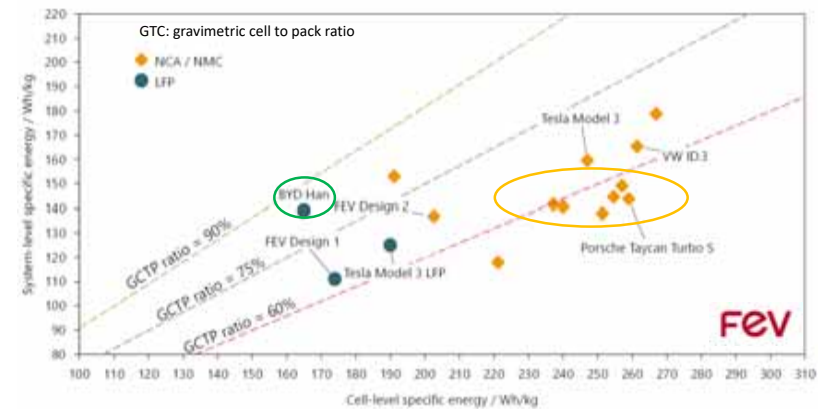


Chimie LFP : pack batterie plus compacte (gestion thermique minime vs NMC, BMS)

- Facteur d'Intégration LFP > NMC
- Wh/L ou Wh/kg de packs vs cells améliorés pour LFP vs NMC

Source: G. Blanc (FEV), Batteries 2022

3. Des cellules aux Batteries

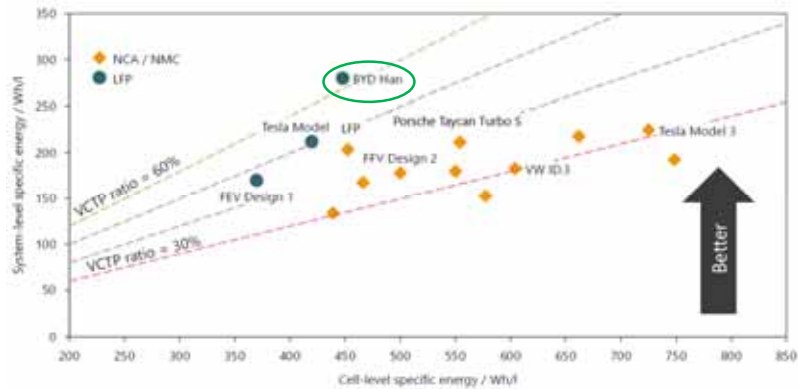


Batterie LFP :

- BYD Han: ≈ 140 Wh/kg de pack (175 Wh/kg de cell)
- Wh/L ou Wh/kg de packs vs cells améliorés pour LFP vs NMC

Source: G. Blanc (FEV), Batteries 2022

2.2 Current LiB chemistries: technological gains



LFP battery technology:

→ BYD Han: ≈ 270 Wh/L pack (450 Wh/L cell); high performance!

Source: G. Blanc (FEV), Batteries 2022

Blade Battery: BYD (2021)



Chemistry: LFP
Pack Gravimetric Density ~ 150Wh/kg

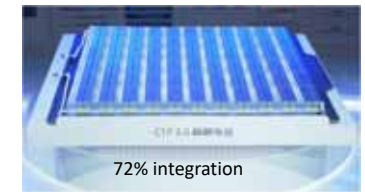
Dragon Armour Battery: SVOLT (2023)



170 Wh/kg with LFP - 800 km; 1,000 km (with NMC)

3. Ex. de batteries LFP (Chine)

Oiling Battery: CATL (2022)



72% integration

255Wh/kg with NMC and 160 Wh/kg with LFP cells.

Shenxing V2 LFP Battery (CATL)

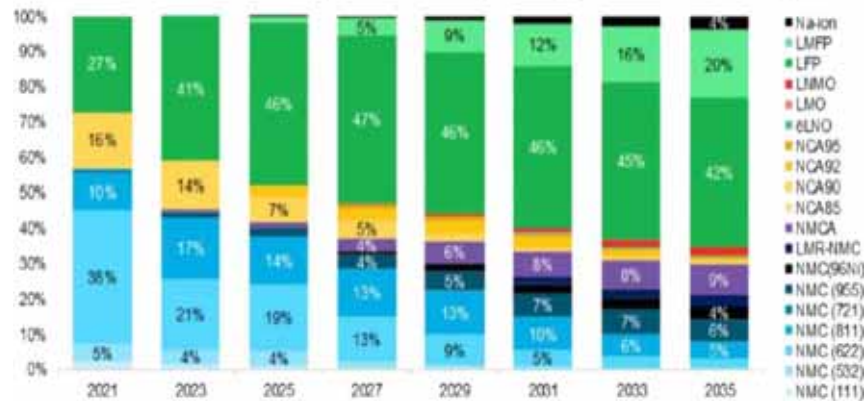
April 2025



190 Wh/kg, 800 km autonomy, 500 km recovered in 12-minute charge

3. Production Batteries: LFP vs NMC

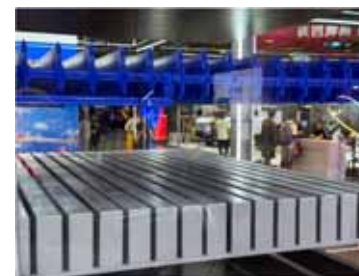
Evolution of cathode chemistry mix across all passenger electric vehicle segments



2025: environ 45% LFP; projection : >60% LFP en 2035

Bloomberg, 2024

Oiling Battery new generation CATL (2025): 1,000 km



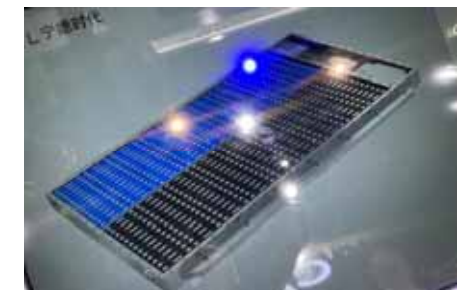
Chimie NCM avec CTP 3.0 optimisé de CATL. Densité d'énergie annoncée à 255 Wh/kg.

1,000 km autonomie CLTC pour berline, 80% recharge en 7 min (8C rate charge)

<https://www.frandroid.com/survoltes/voitures-electriques/>

3. Batteries NMC : progresse

Freevoo Dual Power CATL (2025): 1,500 km



Dual chemistry technology

1 000 Wh/L vs LFP (384 Wh/L) and NMC (500 Wh/L)

NMC/LFP: NMC combinée avec LFP anodeless. Potentiel : 1,500 km (CLTC). Attendu en 2027-2028.

Challenges to be resolved before the road is open for the European EV industry

4. Matériaux - recyclage

Europe's battery industry is lagging behind its global competitors, particularly China, which accounts for 76 % of global production capacity.

The EU depends heavily on imports of raw materials

- 87 % of its raw lithium imports come from Australia.
- 80 % of manganese imports from South Africa and Gabon.
- 68 % of raw cobalt imports from the Democratic Republic of Congo.
- 40 % of raw natural graphite imports from China.
- Europe has several mining reserves, but it takes at least 12-16 years from their discovery until production

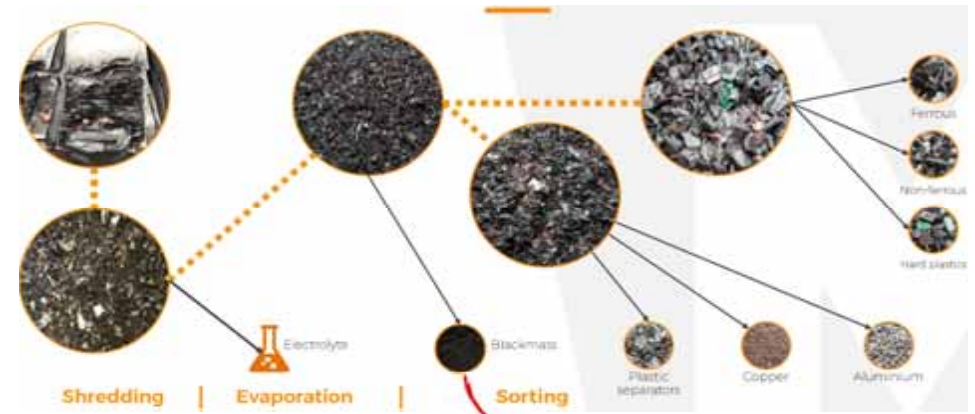


Batteries 2023, Lyon, 10/2023

1 EV approximately needs...
 50 kg of **nickel**, 8 kg of **lithium** and 7 kg of **cobalt**
 70 kg of **graphite**
Europe alone will need...
 2.5 million tons of battery grade materials 2030
 4.7 million tons by 2040

→ Recyclage n'est pas une option

4. Recyclage : chimie NMC

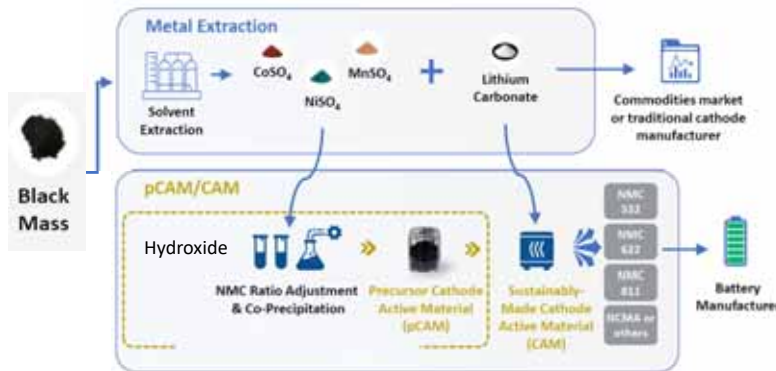


Black mass = carbon, cobalt, graphite, lithium, manganese, and nickel.

→ Recyclage batteries :
 black mass et autres composants

MTB G. Grimaud, Batteries 2022, Lyon

4. Recyclage : chimie NMC



Etape 1 : extraction → précipitation des sulfates métalliques

Etape 2 : hydroxyde NMC (préCAM) + carbonate Li (battery grade) → CAM

Raffinage Li et synthèse préCAM (battery grade) sont les clés



4. Recyclage : NMC and LFP

LiFePO₄ :

Pas de métaux critiques (mais pas de filière EU)

Performance (batteries), coût

Mais questions se posent sur le recyclage :

- coût
- démontabilité des batteries



The EU depends heavily on imports of raw materials

- 87 % of its raw lithium imports come from Australia.
- 80 % of manganese imports from South Africa and Gabon.
- 68 % of raw cobalt imports from the Democratic Republic of Congo.
- 40 % of raw natural graphite imports from China.

Chimie NMC :

- Métaux critiques

- Densité d'énergie plus importante, coût plus élevé

Recyclage :

- forte valeur ajoutée
- accès matériaux (black mass, préCAM...)

→ NMC: environ 30% du marché

5. Limiter les métaux critiques : cathode LMFP

LiFePO₄ (LFP):

Pas d'emballage thermique, bas coût

MAIS:

- Densité d'énergie limitée vs NMC car 3,4 V
- dissolution Fe @T

LiMnPO₄ (LMP):

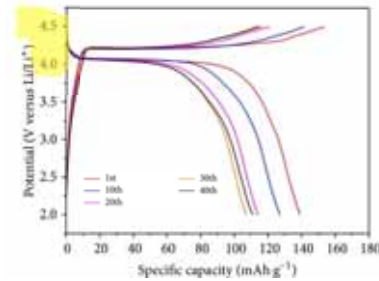
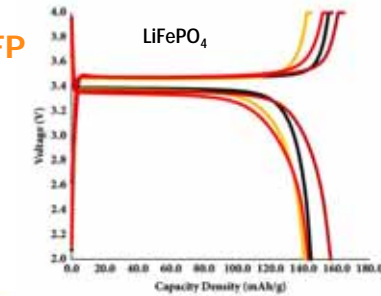
Même capacité que LiFePO₄,

Mais tension de 4,1 V

→ Energie théorique de 700 Wh/kg (+20% vs LiFePO₄)

MAIS:

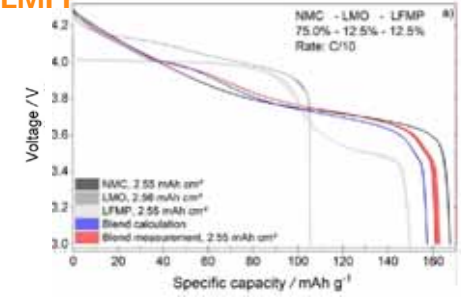
- Faible conductivité électronique, changement structuraux → instabilité en cyclage



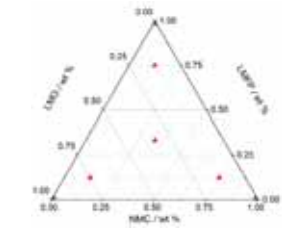
5. Limiter les métaux critiques : cathode LMFP

→ Combiner caractéristiques de LiFePO₄ et LiMnPO₄ : $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (LMFP) solid solution

Performance LMFP dépend de [Mn]



T.M. Wani et al., Journal of Energy Storage 44 (2021) 103307



Différentes stratégies :

- mélanges NMC+x%LMFP pour diminuer NMC - sécurité -
- augmenter la densité d'énergie de LFP avec LFP+x%LMFP
- Structure core-shell / coatings

5. Limiter les métaux critiques :

Chimie Na-ion

FAST CHARGING
Charging in less than 10 minutes with high C-rates

HIGH POWER DENSITY
>5 kW/kg in discharge AND charge (18650 cyl. format)

BREAKTHROUGH TECHNOLOGY

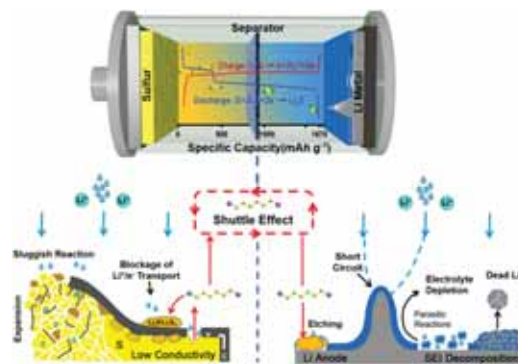
SUPERIOR SAFETY
No fire
No thermal runaway propagation
0-volt storage ability

LONG LIFETIME
4000+ full DOD high-rate cycles
8000+ WLTC cycles

MATERIAL & RECYCLING
Abundant materials
Sovereign and independent supply chain
Easier recycling

Exposé de M. Morcrette (TIAMAT)

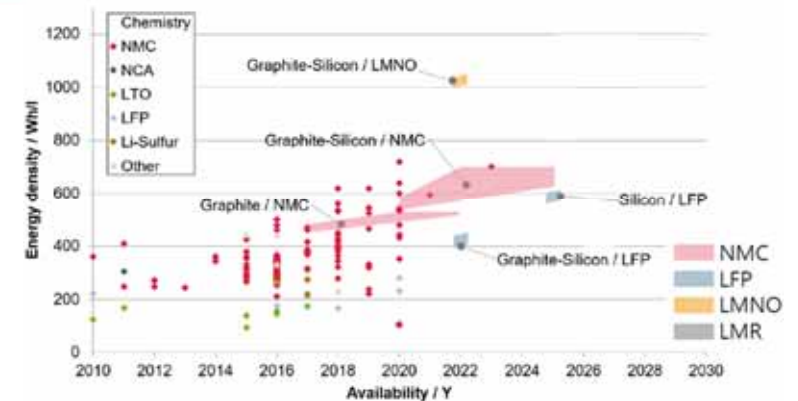
Chimie Li-S



Cheng et al., Sustainable Materials and Technologies 2025

Exposé de S. Liatard (CEA)

6. Roadmap batteries



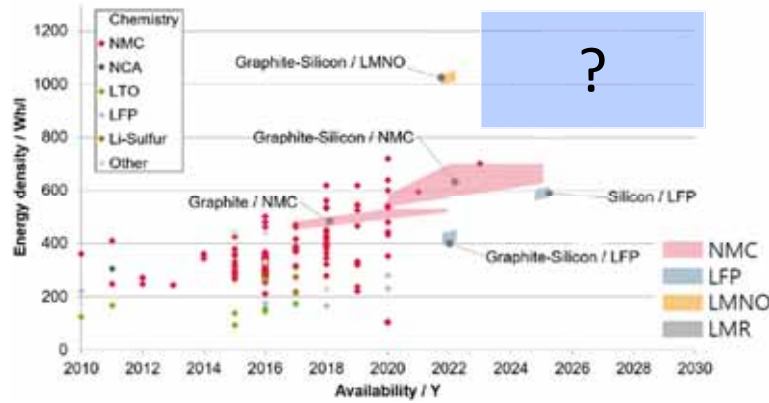
LMR: Li-Mn-rich (Li-rich, layered); LMNO: $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{Ni}_x\text{O}_4$ (spinel, high voltage)

✓ Enjeu : **charge rapide** (chimie ; technologie) ; 80%C en 15 minutes

✓ Apex : ~ 350 Wh/kg cellule pour Li-ion (300 Wh/kg en 2024 vs 150 Wh/kg 2005)

Source: G. Blanc (FEV)

6. Roadmap batteries



LMR: Li Mn-rich (Li-rich, layered); LMNO: $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{Ni}_x\text{O}_4$ (spinel, high voltage)

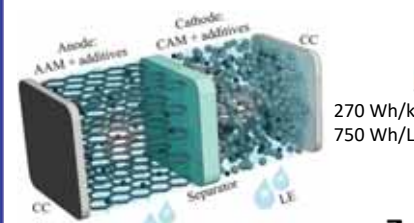
Et au-delà de 350 Wh/kg?

Source: G. Blanc (FEV), Batteries 2022



7. Batteries Tout Solide (SSBs)

Li-ion Batteries



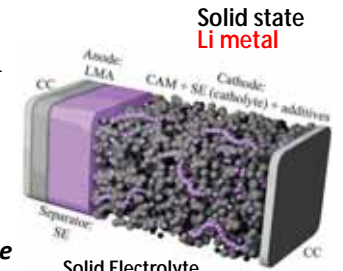
270 Wh/kg
750 Wh/L

Liquid Electrolyte



450 Wh/kg
1,100 Wh/L

Electrolyte Solide :
↗ sécurité, ↗ densité énergie



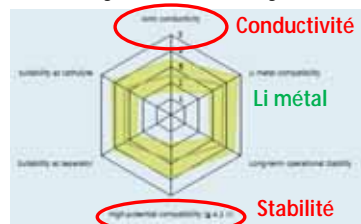
Solid Electrolyte
(oxides, sulfides, polymers)

Graphite: 1 e for 6 C = 72 g (372 mAh/g) à Li métal: 1e pour 1Li=7g (3800 mAh/g)

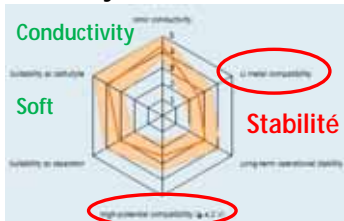
→ Densité énergie augmentée (Wh/L and Wh/kg) avec anode Li métal mais :

- i) Maîtriser interface **Li métal / Electrolyte Solide** : dendrites Li en charge (bloquer)
- ii) Stabilité mécanique et électrochimique des ES : **interfaces Anode / SE / Cathode**

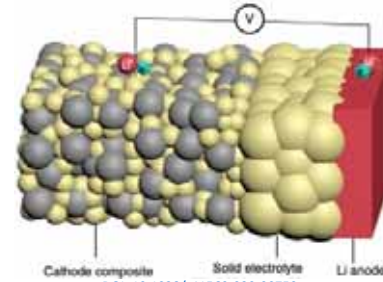
Electrolyte Solide Polymère



Electrolyte Solide Sulfure

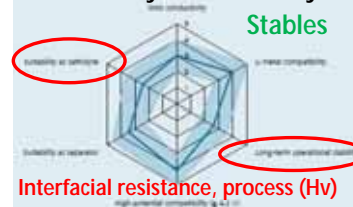


7. Batteries Tout Solide (SSBs)



DOI: 10.1038/s41560-020-00759-5

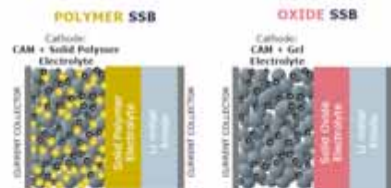
Electrolyte Solide Oxyde



Interfacial resistance, process (Hv)

7. Electrolytes solides : Sulfide, Halide, Oxide

Solid State Electrolytes (SSEs): polymers, oxides, sulfur or hybrides



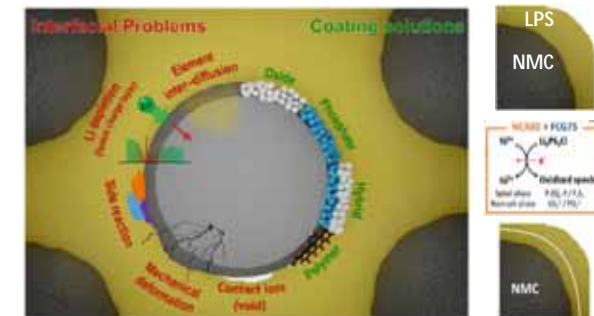
Electrolytes Solides Polymères

- Verrou : stabilité vs NMC
- **Oxyde SSE et gel catholyte** : maîtriser les dendrites, processing
- **Hybrids orga. / inorga.** (polymer + oxyde + sulfides) : interfaces

- Gels, hybrides : développement rapide
→ Exposé de L. Mangani (Arkema)

SVENSGO V. Buissette, Batteries 2022, Lyon, October 2022

Sulfure-based SSB: coatings nécessaires pour CAM (NMC)

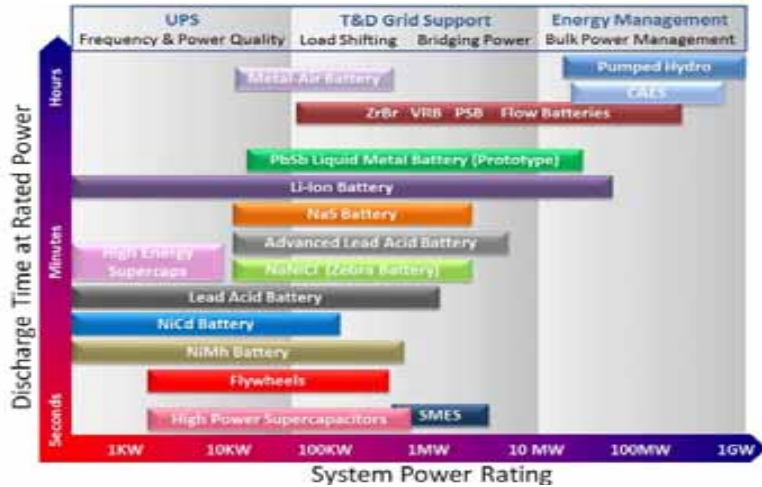


Morchalle et al., Current Opinion in Electrochemistry 2023, 39:101251

- ES Sulfure : prometteurs; pression, instabilité à l'air, coatings
→ Exposé de V. Buissette (Syensqo)

8. Batteries pour le stockage stationnaire

Stockage réseau : Wh.kg⁻¹ ou Wh.L⁻¹ peu pertinents mais coût par cycle, maintenance...
 → opportunités pour des chimies alternatives



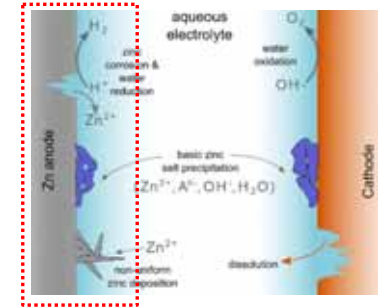
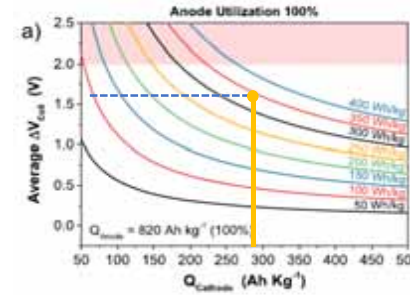
Exposé de P. Stevens (EdF)

8. Batteries aqueuses pour stockage stationnaire

Chimies alternatives, « vertes »

Batterie Zn ion rechargeable :

alternative aqueuse et verte aux batteries organiques (Li-ion)



Chimies:

Zn/MnO₂: ~ 275 mAh/g de cathode

Zn/Air: > 500 mAh/g de cathode

Problèmes :

Dendrites de Zn, passivation Zn, corrosion Zn
 Stabilité cathode

→ différentes technologies (start-ups) mais maturité (durée de vie en cycle)

9. Ecosystème Français R&D (1/2)

French Network on Electrochemical Energy Storage (RS2E): 2011

Créé par J.M. Tarascon – Collèges de France (FR CNRS 3459)

Dir: P. Simon (UT) Dir Adj: M. Morcrette (UPIV)

De la recherche fondamentale vers l'industrie



Financement Labex 2011-2024

18 Companies



3 Centres de Transfert Technologique

9. Ecosystème Français R&D (2/2)

PEPR BATTERIES: Stratégie Nationale Accélération Batteries

Directeur : Patrice Simon – Université de Toulouse CNRS

Co-Directeur : Hélène Buret – CEA

Objectifs définis par le gouvernement (SGPI-DGRI)

- développer futures generations de batteries, plus sûres, plus efficaces, moins couteuses
- Recherche amont (TRL 1-4)
- Budget de 50 M€ pour 7 ans (2022 – 2029); ~ 30 laboratoires

3 axes de recherche

- #1 : **Nouvelles chimies** de batteries (beyond Li)
- #2 : BMS (Battery Management System) avancé
- #3 : Nouveaux outils de caractérisations et approches numériques (AI, ML, DT) pour soutenir le développement de Nouvelles technologies



**MERCI POUR VOTRE
ATTENTION**