République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar TELIDJI- Laghouat

FACULTE : Technologie

DEPARTEMENT : Electrotechnique

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- **HAMADA Aissa**
- **CHACHI Abdelkarim**

DOMAINE : Science et technologie

FILIERE : Electrotechnique

OPTION : Energies Renouvelables en Electrotechnique

Thème

Etude descriptive et nouveautés des batteries à état solide

Jury de soutenance

Nom et Prénom	Grade	Qualité
AMEUR Aissa	Prof	Président
BOUCHIBA OumElkheir	MCA	Examinatrice
MAHDJOUBI Abdelhalim	MCA	Rapporteur

Promotion : 06 - 2026

الملخص

أدى الطلب المتزايد على أنظمة تخزين الطاقة الفعّالة والآمنة إلى تسريع الأبحاث حول بطاريات الحالة الصلبة كبديل واعد لبطاريات الليثيوم أيون التقليدية. يقدم هذا العمل دراسة نظرية لتكنولوجيا بطاريات الحالة الصلبة، مع التركيز على بنيتها، ومبادئ تشغيلها، ومواد الإلكتروليت، وعمليات تصنيعها، وأدائها الكهروكيميائي.

كما تمت اجراء مقارنة تحليلية بين بطاريات الليثيوم أيون التقليدية وبطاريات الحالة الصلبة، كما تتناول الدراسة التحديات الرئيسية التي تعيق نشرها على نطاق واسع،

تشير النتائج إلى أن بطاريات الحالة الصلبة توفر مزايا كبيرة من حيث السلامة وكثافة الطاقة؛ ومع ذلك، لا تزال هناك العديد من العوائق التكنولوجية والاقتصادية قبل تحقيق التسويق التجاري الواسع النطاق. تمثل هذه البطاريات حلاً واعداً لأنظمة تخزين الطاقة من الجيل التالي وللكهرباء المستدامة.

Résumé

La demande croissante de systèmes de stockage d'énergie efficaces et sûrs a accéléré la recherche sur les batteries à l'état solide, une alternative prometteuse aux batteries lithium-ion classiques. Ce travail présente une étude théorique de la technologie des batteries à l'état solide, axée sur leur structure, leurs principes de fonctionnement, les matériaux de l'électrolyte, les procédés de fabrication et leurs performances électrochimiques.

On fait une analyse comparative est menée entre les batteries lithium-ion conventionnelles et les batteries à l'état solide. L'étude aborde également les principaux obstacles à leur déploiement à grande échelle.

Les résultats indiquent que les batteries à l'état solide offrent des avantages significatifs en termes de sécurité et de densité énergétique ; toutefois, plusieurs barrières technologiques et économiques persistent avant leur commercialisation à grande échelle. Ces batteries représentent une solution prometteuse pour les systèmes de stockage d'énergie de nouvelle génération et une électricité durable.

Abstract

The growing demand for efficient and safe energy storage systems has accelerated research on solid-state batteries, a promising alternative to conventional lithium-ion batteries. This work presents a theoretical study of solid-state battery technology, focusing on its structure, operating principles, electrolyte materials, manufacturing processes, and electrochemical performance.

A comparative analysis is conducted between conventional lithium-ion batteries and solid-state batteries. The study also addresses the main obstacles to their large-scale deployment.

The results indicate that solid-state batteries offer significant advantages in terms of safety and energy density; however, several technological and economic barriers remain before their large-scale commercialization. These batteries represent a promising solution for next-generation energy storage systems and sustainable electricity.

REMERCIEMENTS

Louange à Allah, El Hamdoullah.

En premier lieu, nous adressons nos sincères remerciements à notre Dieu, l'Omniscient, le Très-Haut, et louange à Dieu qui a couronné nos efforts de succès, et que la paix et les bénédictions soient sur notre Prophète Muhammad (que la paix et la bénédiction soient sur lui).

Au terme de ce parcours universitaire, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur, Abdelhalim MAHDJOUBI, dont les conseils avisés et le savoir approfondi ont été essentiels à l'amélioration de ce travail. Que Dieu le récompense abondamment.

Nous exprimons également notre sincère reconnaissance et notre respect aux membres du jury, qui ont accepté de discuter ce travail afin d'arriver à un mémoire satisfaisant.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué au succès de ce projet. Ce parcours a été jalonné de collaboration, d'apprentissage et de soutien mutuel, aboutissant à un travail que nous sommes fiers de présenter.

Enfin, nous remercions chaleureusement nos amis, nos compagnons de route, et tous ceux qui nous ont apporté un peu d'espoir ou un encouragement sincère.

Dédicace

Louange à Dieu, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la force et la patience d'accomplir ce travail.

À moi-même, pour chaque effort et chaque sacrifice consenti tout au long de ce parcours.

À l'homme qui m'a appris la force, mon père bien-aimé, qui a consacré sa vie à mon bien-être. Merci de nous avoir offert une belle vie grâce à ton travail inlassable, et pour ton soutien et tes encouragements qui m'ont permis de croire en moi. Je te serai éternellement reconnaissant de ta présence dans ma vie.

À la femme qui est bien plus qu'une mère pour moi : mon héroïne, mon roc et ma lumière guide à travers les hauts et les bas de la vie. Maman, tu as été la boussole qui a guidé mes pas dans les moments d'incertitude. Tout ce que je possède aujourd'hui et tout ce que je suis devenue, je te le dois à toi seule. Merci pour ton amour inconditionnel et pour tes sacrifices silencieux. Je suis infiniment fière d'être ta fille.

À mes chers frères et sœurs, merci d'être les piliers de force dans ma vie. Je suis reconnaissant(e) pour le lien que nous partageons. Ma famille a toujours été ma source constante d'amour, de soutien et d'inspiration tout au long de mon parcours académique. Vos encouragements inébranlables et votre confiance en mes capacités ont été inestimables, et je suis reconnaissant(e) pour les sacrifices que vous avez faits pour m'aider à poursuivre mes rêves

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes professeurs dont les conseils et l'expertise m'ont poussé(e) à grandir et à me développer en tant qu'étudiant(e), et je suis honoré(e) d'avoir eu l'opportunité d'apprendre deux.

Abdel Karim

Dédicace

Louange à Dieu, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la force et la patience d'accomplir ce travail.

À moi-même, pour chaque effort et chaque sacrifice consenti tout au long de ce parcours

À l'homme qui m'a appris la force, mon père bien-aimé, qui a consacré sa vie à mon bien-être. Merci de nous avoir offert une belle vie grâce à ton travail acharné, et pour ton soutien et tes encouragements qui m'ont permis de croire en moi. Je te serai éternellement reconnaissant de ta présence dans ma vie.

À toi qui es bien plus qu'une mère pour moi : mon héroïne, mon soutien, la lumière qui me guide dans les hauts et les bas de la vie. Maman, tu as été la boussole qui m'a menée dans les moments de doute. Tout ce que j'ai aujourd'hui, tout ce que je suis devenue, je te le dois. Merci pour ton amour et tes sacrifices discrets.

À ma très chère épouse, merci d'avoir été mon pilier tout au long de ma vie. Je suis reconnaissant du lien qui nous unit. Tu as toujours été ma famille et une source inépuisable d'amour, de soutien et d'inspiration durant mon parcours universitaire. Tes encouragements constants et ta confiance en mes capacités ont été inestimables, et je te suis reconnaissant des sacrifices que tu as consentis pour m'aider à réaliser mes rêves.

À mes chers fils, Mustafa, Walid et Adam, merci d'avoir été un soutien indéfectible tout au long de ma vie. Je suis profondément reconnaissant du lien qui nous unit. Ma famille a toujours été une source constante d'amour, de soutien et d'inspiration durant mon parcours universitaire. Vos encouragements inébranlables et votre confiance en mes capacités ont été inestimables, et je vous suis reconnaissant pour tous les sacrifices que vous avez consentis.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes professeurs, dont les conseils et l'expertise ont contribué à ma croissance et à mon développement en tant qu'élève, et je suis honoré d'avoir eu l'opportunité d'apprendre d'eux.

Aïssa

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1	Structure des batteries à état solide	4
Fig. I.2	Historique du développement des électrolytes solides de type NASICON	9
Fig. I.3	Schéma de la première structure grenat.	11
Fig. I.4	Structure cristalline et voies de migration des ions lithium dans un électrolyte de type argyrodite.	12
Fig. I.5	Synthèse de polymères en brosse (A) et schéma illustrant les polymères en brosse électrolytes (B), mettant en évidence les deux mouvements des ions Li	12
Fig. I.6	Schéma d'une couche d'halogénures qui absorbe l'eau présente dans l'environnement atmosphérique.	14
Fig. I.7	Comparaison des propriétés clés des électrolytes solides	15
Fig. I.8	Méthodes de fabrication des électrolytes solides	18
Fig. I.9	Représentation schématique du processus complet de fabrication des batteries à état solide	20
Fig. I.10	Représentation de l'état solide avec les paramètres pertinents.	21
Fig. I.11	Densité de l'électrolyte solide en fonction de la pression	22
Fig. II.1	Schéma structurel d'une batterie lithium-ion et d'une batterie à état solide	23
Fig. II.2	Processus de fabrication des batteries lithium-ion (LIB)	25
Fig. II.3	Causes de l'emballement thermique	27
Fig. II.4	Impact Environmental des batteries.	28
Fig. II.5	Schéma d'un système de recyclage idéal des métaux utilisant l'hydrotraitement et le recyclage direct.	30
Fig. III.1	Divers problèmes de stabilité associés aux batteries à état solide.	33
Fig. III.2	Classification des interfaces selon leur stabilité thermodynamique	34
Fig. III.3	Diffusion et développement des dendrites de lithium dans les batteries à état solide	35
Fig. III.4	Sources d'instabilité thermique et de dégradation dans les batteries à électrolyte solide	35
Fig. III.5	Raisons de l'emballement thermique des batteries à état solide [19].	36
Fig. III.6	Batterie à état solide produite par l'entreprise NIO	38
Fig III.7	Batterie à de la société chinoise WeLion New Energy, intégrée à la voiture électrique NIO ET7	38

LISTE DES TABLEAUX

Tab. I.1	Comparaison des électrodes positives (cathode)	5
Tab. I.2	Caractéristiques des différents manteaux de l'anode pour les batteries à état solide	7
Tab. I.3	Propriétés physico-chimiques et Performances des différentes familles d'électrolytes	15
Tab II.1	Comparaison entre les batteries lithium-ion et les batteries à état solide	24

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification
BES	Batterie à État Solide
SSB	Solid-State Battery
NCM	Nickel-Cobalt-Manganèse
NCA	Nickel-Cobalt-Aluminium
LCO	Oxyde de Lithium-Cobalt
LiPON	Lithium Phosphorus Oxynitride
NASICON	Sodium Super Ionic Conductor
LATP	Lithium Aluminum Titanium Phosphate
LAGP	Lithium Aluminum Germanium Phosphate
LLZO	Lithium Lanthanum Zirconium Oxide
LPS	Lithium Phosphorus Sulfide
PVDF	Polyfluorure de Vinylidène
PIS	Polymérisation In Situ
NMC811	Nickel Manganèse Cobalt 811
SEI	Solid Electrolyte Interphase
IES	Interphase Électrolyte Solide
DFT	Densité Fonctionna Théorie
AIMD	Ab Initio Molecular Dynamics
CI-NEB	Climbing Image Nudged Elastic Band
PET	Porous Electrode Theory
MPET	Multiphase Porous Electrode Theory
FIB-SEM	Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
ESH	Électrode Standard à Hydrogène
LIB	Lithium-Ion Battery

LISTE DES UNITES

Symbole	Grandeur	Unité
V	Tension électrique	Volt
Ev	Énergie d'activation	Electronvolt
$S \cdot cm^{-1}$	Conductivité ionique ou électronique	Siemens par centimètre
$mS \cdot cm^{-1}$	Conductivité ionique	Milli siemens par centimètre
$mAh \cdot g^{-1}$	Capacité spécifique	Milli ampère-heure par gramme
$Wh \cdot kg^{-1}$	Densité énergétique massique	Wattheure par kilogramme
KWh	Énergie stockée	Kilowattheure
$\$ \cdot kWh^{-1}$	Coût énergétique spécifique	Dollar américain par kilo wattheure
GPa	Module d'Young / Dureté	Giga pascal
MPa	Pression mécanique	Méga pascal
°C	Température	Degré Celsius
Mm	Épaisseur ou dimension caractéristique	Micromètre
Mm	Longueur	Millimètre
Cm	Longueur	Centimètre
G	Masse	Gramme
Mg	Masse	Milligramme
$mg \cdot cm^{-2}$	Charge active surfacique	Milligramme par centimètre carré
Min	Temps	Minute
%	Pourcentage	Pour cent
cycle	Nombre de cycles de charge/décharge	Cycle

Table des matières

Résumé I
Remercîments III
Dédicaces IV
Liste des figures VI
Liste des tableaux VII
Liste des abreviations VIII
Liste des unités IX

Introduction générale 1

Chapitre I Conception des batteries à état solide

I.1. Introduction 3
I.2. Avancées et concepts des batteries à état solide (BES) 3
I.3. Structure des batteries à état solide 4
I.3.1 Électrode positive (cathode) 4
I.3.2. Electrode négative (Anode) 6
I.3.3. Électrolyte solide 7
I.3.3.1. Électrolytes oxydes (céramique) 8
I.3.3.2. Électrolytes sulfures 11
I.3.3.3. Électrolytes polymères et composites 12
I.3.3.4. Matériaux émergents 13
I.4. Comparaison des propriétés clés des électrolytes solides 14
1.5. Préparation des électrolytes solides 16
I.6. Procédé de fabrication des batteries à état solide (SSB) 18
I.7. Modélisation des batteries à état solide 19
I.8. Microstructure dans les batteries à état solide 21
I.8.1. Densification de l'électrolyte solide (LPS) 21
I.8.2. Électrodes composites et réseaux ioniques/électroniques 21
I.9. Conclusion 22

Chapitre II Comparaison des batteries

II.1. Introduction 23
II.2. Structure générale et différence conceptuelle 23
II.3. Fabricabilité et compatibilité des matériaux 25
II.4. Gestion thermique et considérations de sécurité 26
II. 5Analyse économique 27

II.6. Impact environnemental 28
II.7. Recyclage des batteries à état solide 29
II.8. Conclusion 30

Chapitre III Défis de la batterie à état solide

III.1. Introduction 32
III.2. Défis de fabrication 32
III.3. Défis de stabilité 32
III.4. Défis dendrites de lithium 34
III.5. Défis en matière de sécurité et de gestion thermique 35
III.6. Coût et évolutivité 36
III.7. Applications et perspectives des grandes entreprises 37
III.7. Conclusion 39
Conclusion générale 40
Références bibliographiques

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les progrès technologiques en matière de systèmes de stockage d'énergie sont essentiels à la transition mondiale vers un développement durable et constituent une alternative stratégique incontournable aux systèmes énergétiques traditionnels basés sur les combustibles fossiles. L'importance de ces technologies réside dans leur capacité à pallier l'intermittence inhérente aux sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'énergie solaire et éolienne. Les systèmes de stockage avancés, comme les batteries de nouvelle génération, captent l'énergie excédentaire produite lors des pics de consommation et la réinjectent sans interruption dans le réseau, garantissant ainsi un approvisionnement stable et fiable.

Ce développement représente un processus cumulatif visant à surmonter les limitations physiques des matériaux et à améliorer la densité énergétique ; il est passé des systèmes liquides classiques (tels que les batteries au plomb-acide et au nickel-cadmium) de volume important et de faible densité, à l'essor des batteries « lithium-ion » des années 1990, qui reposaient sur des électrolytes liquides organiques atteignant une efficacité et une densité énergétique élevées.

Malgré leur domination commerciale, les batteries lithium-ion présentent des limitations thermodynamiques théoriques et des problèmes de sécurité majeurs, notamment le risque d'inflammation, la dégradation de la capacité due à l'entartrage et l'instabilité de l'interface électrolyte solide. Pour pallier ces défauts structurels, la nouvelle génération de batteries à l'état solide s'est imposée comme une alternative performante, remplaçant l'électrolyte liquide par un électrolyte solide afin d'améliorer la sécurité et l'efficacité.

Cette étude théorique vise à fournir une analyse complète de la technologie des batteries à l'état solide, en soulignant son potentiel en tant que solution de stockage d'énergie de nouvelle génération capable de soutenir le développement durable et la transition vers des systèmes énergétiques plus efficaces et plus sûrs.

L’étude présentée est divisée en trois chapitres :

- Le chapitre 1 examine les fondements théoriques des batteries à l'état solide, leur structure et les différents types d'électrolytes solides, ainsi que leurs méthodes de caractérisation et les procédés de fabrication des cellules.
- Le chapitre 2 propose une comparaison détaillée entre les batteries lithium-ion conventionnelles et les batteries à état solide, abordant les aspects liés aux performances électrochimiques, à la sécurité, à la durabilité et aux impacts économiques et environnementaux.
- Enfin, le chapitre 3 traite des principaux défis liés à l'intégration et à la production à grande échelle des batteries à état solide, notamment les limitations de fabrication, les problèmes de stabilité aux interfaces, les risques associés à la croissance de dendrites, ainsi que les considérations économiques qui déterminent leur adoption généralisée.

On termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Conception de la batterie à état solide

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la conception des batteries à l'état solide. Nous présentons les principes fondamentaux et la structure multicouche de ces batteries, et nous comparons différents types d'électrolytes solides, ainsi que leurs propriétés. Nous abordons ensuite les techniques de test des matériaux d'électrodes, de cathodes et d'anodes avant de détailler les procédés de fabrication et de production des cellules.

I.2. Avancées et concepts des batteries à état solide

Les batteries à état solide (BES) représentent une avancée significative dans le domaine du stockage de l'énergie, marquant une transition des systèmes à électrolyte liquide vers les électrolytes solides. Ce changement, ne se limite pas à une simple substitution de matériaux, mais implique une refonte complète de la chimie et de l'architecture des batteries, offrant des améliorations en termes d'efficacité, de durabilité et d'applicabilité. Au cœur des (BES)se trouvent des électrolytes solides La gamme de conceptions de cellules permettant l'utilisation de ces électrolytes est aussi variée que les matériaux eux-mêmes. Par conséquent, une vaste gamme de batteries lithium-soufre est développée simultanément dans les milieux de la recherche académique et industrielle. [1.2].

Le principe fondamental des batteries à électrolyte solide (BES) repose sur le remplacement de l'électrolyte liquide conventionnel par un électrolyte solide, transformant ainsi la structure de la batterie pour des performances et une sécurité accrue. L'électrolyte solide fonctionne de manière similaire à son homologue liquide dans les batteries traditionnelles, mais il est composé de matériaux ininflammables qui facilitent la conduction ionique tout en empêchant les courts circuits. [2] L'interaction entre l'électrolyte solide et les électrodes est cruciale, car toute incompatibilité peut entraîner une augmentation de la résistance et une diminution des performances. La possibilité d'utiliser du lithium métal comme anode dans les BES atténue les risques associés à la formation de dendrites et ouvre la voie à une densité énergétique plus élevée. La conception des BES permet également un format plus compact et polyvalent, adapté à l'intégration dans divers dispositifs. L'électrolyte solide doit être à la fois conducteur ionique et mécaniquement robuste, ce qui une contrainte de conception des [3].

I.3. Structure des batteries à état solide

Une batterie à état solide typique se compose de trois composants principaux (Figure I.1) qui fonctionnent au sein du système :

- ❖ Électrode positive (cathode)
- ❖ Électrode négative (anode) :
- ❖ Électrolyte solide :

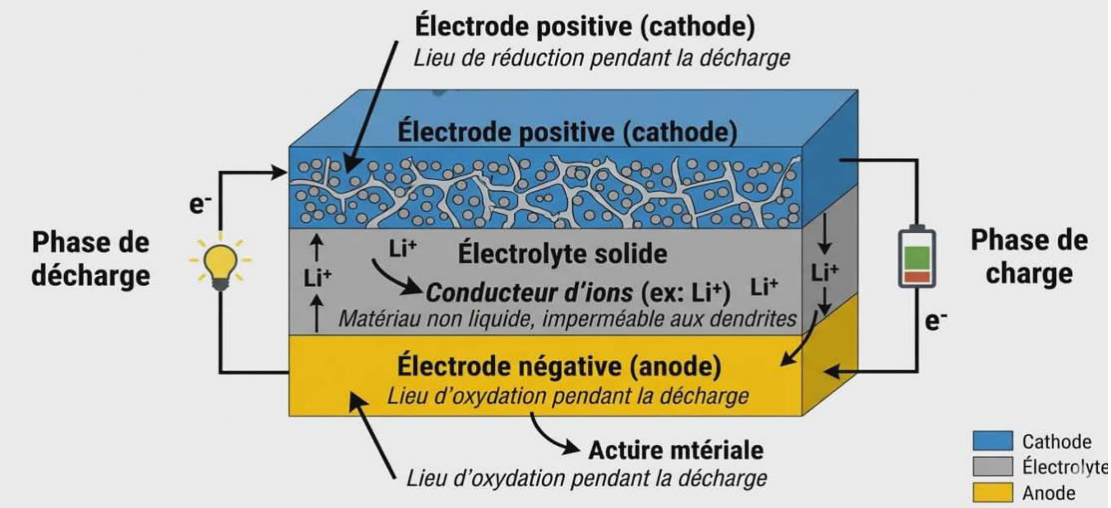


Fig. I.1 Structure des batteries à état solide

I.3.1 Électrode positive (cathode)

L'électrode positive, ou cathode, est un composant essentiel des batteries à état solide, car elle détermine en grande partie leur densité énergétique et leurs performances globales. Lors des cycles de charge et de décharge, les ions lithium circulent entre la cathode et l'anode ; la capacité de la cathode à stocker et à libérer le lithium influe donc directement sur la quantité d'énergie que la batterie peut stocker. [1]

Matériaux de la cathode actuels

Actuellement, les cathodes des batteries sont constituées de matériaux solides à base d'oxydes tels que le NCM (nickel-cobalt-manganèse), le NCA (nickel-cobalt-aluminium) et le LCO (oxyde de lithium-cobalt). Les cathodes à base de spinelle présentent une tension élevée et une forte teneur en lithium, ce qui améliore la conductivité, la capacité et la stabilité. Pour les nouvelles cathodes compatibles avec les électrolytes à base de soufre solide, il est nécessaire de réduire la résistance à l'interface [1].

Tab. I.1 : Comparaison des électrodes positives (cathode). [1]

Type de cathode	Composition	Densité d'énergie	Avantages	Défis
NCM	**Oxydes de Nickel Cobalt Manganèse**	**Élevée (180-220 mAh/g)**	**Performance équilibrée, technologie mature**	**Coût du cobalt, stabilité thermique**
NCA	**Oxydes de Nickel Cobalt Aluminium**	**Très élevée (200-240 mAh/g)**	**Densité d'énergie élevée, utilisée par Tesla**	**Problèmes de sécurité, dépendance au cobalt**
LCO	**Oxyde de Cobalt Lithium**	**Modérée (140-170 mAh/g)**	**Prouvé pour l'électronique grand public**	**Contenu élevé en cobalt, sécurité inférieure**
Spinelle à haute tension	**LiMn2O4, LiNi0.5Mn1.5O4**	**modérée (140-150 mAh/g)**	**Tension plus élevée, sans cobalt**	**Problèmes de dissolution du manganèse**
Riche en lithium	**Oxydes stratifiés riches en lithium**	**Très élevé (250-300+ mAh/g)**	**Potentiel de capacité le plus élevé**	**Déclin de tension, cinétiques lentes**
Compatible avec les sulfures	**Oxydes modifiés avec revêtements**	**Élevé (190-230 mAh/g)**	**Optimisé pour les électrolytes sulfures**	**Processus de revêtement complexes**

L'analyse comparative des matériaux de cathode une transition technologique majeure, articulée autour de la réduction du cobalt et de l'optimisation des interfaces. Alors que les chimies conventionnelles (LCO, NCM, NCA) se limitent à des optimisations progressives, les structures de type spinelle à haute tension (malgré une capacité modérée) et les oxydes riches en lithium ouvrent la voie à des batteries plus économiques et à haute densité énergétique. L'émergence des cathodes modifiées par revêtement démontre que l'avenir de ces matériaux est intrinsèquement lié à leur compatibilité chimique avec les électrolytes solides, un prérequis incontournable pour le déploiement des batteries

I.3.2. Electrode négative (Anode)

L'anode constitue un composant déterminant dans l'architecture des BES, influençant directement la densité énergétique, la sécurité opérationnelle et la durabilité cyclique. L'intérêt croissant porté aux BES repose sur leur potentiel à surpasser les batteries lithium-ion conventionnelles, tant en matière de sécurité que de densité énergétique. [1]

Le lithium métallique est largement considéré comme le matériau d'anode le plus prometteur pour les BES, en raison de sa capacité théorique spécifique exceptionnelle de 3860 $mAh \cdot g^{-1}$, soit plus de dix fois supérieure à celle du graphite conventionnel (372 $mAh \cdot g^{-1}$), et de son potentiel électrochimique extrêmement bas (−3,04 V vs ESH) [1].

Le matériau d'anode optimal pour les BES doit satisfaire plusieurs critères interdépendants : une capacité théorique élevée, un faible potentiel électrochimique, une excellente conductivité électronique et une stabilité structurale suffisante pour résister aux variations de volume lors des cycles de lithiation et de délithiation [4].

Les recherches actuelles explorent des matériaux alternatifs tels que le silicium (Si), l'étain (Sn) et divers alliages métalliques, qui présentent des capacités spécifiques élevées et une compatibilité potentielle avec les électrolytes solides. Cependant, des défis majeurs persistants, notamment l'expansion volumique importante (pouvant atteindre ~300 % pour le Si), la formation d'une interphase électrolyte solide instable et l'incompatibilité chimique avec certains électrolytes [4].

Le développement d'une IES robuste et stable demeure un enjeu prioritaire pour garantir le maintien des propriétés de transport ionique tout au long de la durée de vie de la batterie. L'un des avantages distinctifs des BES réside dans la capacité de l'électrolyte solide à agir comme barrière mécanique contre la croissance dendritique, améliorant significativement la sécurité et autorisant l'emploi direct d'anodes en lithium métallique. Néanmoins, l'interface entre l'anode et l'électrolyte solide doit demeurer structuralement intacte et ironiquement conductrice, ce qui exige une sélection et une optimisation rigoureuses des matériaux afin de garantir leur compatibilité thermodynamique et cinétique avec l'électrolyte choisi [4].

Tab **I** 2 : Caractéristiques des différents manteaux de l'anode pour les batteries à état solide [1]

Type d'anode	Capacité (mAh/g)	Avantages	Défis	Application
Métal Lithium	3860	Capacité maximale, léger, permet la plus haute densité d'énergie	Formation de dendrites, changements de volume, instabilité de l'interface	Véhicules électriques haut de gamme, batteries de nouvelle génération
Composites de silicium (Si/C)	1500-2500	4-6× supérieur au graphite, plus stable que le lithium pur	Expansion volumique de 300-400%, pulvérisation, instabilité de la SEI	Véhicules électriques haute performance, électronique grand public
Graphite	372	Prouvé, stable, faible changement de volume, bien compris	Capacité limitée, densité d'énergie inférieure	Conceptions hybrides solide-liquide, produits transitionnels
Conception sans anode	~3860 (efficace)	Le plus léger, simple, coût le plus bas, densité d'énergie maximale	Nécessite un contrôle précis de la placage du lithium, risque de dendrites	Applications futures à ultra-haute densité d'énergie

Nous constatons que le graphite est l'option la plus sûre et la plus stable, mais aussi la moins efficace, tandis que le lithium pur et la conception sans anode représentent l'avenir avec la plus grande énergie possible, à condition que les défis techniques et de sécurité soient surmontés.

I.3.3. Électrolyte solide

L'électrolyte solide est ce qui rend les batteries à état solide plus sûres et plus efficaces par rapport aux électrolytes liquides traditionnels. Il sert de support au déplacement des ions lithium entre les électrodes positives et négatives, mais sous une forme solide, éliminant les fuites et potentiellement les risques d'incendie. [3]

I.3.3.1. Électrolytes oxydes (céramique)

Les électrolytes oxydes céramiques constituent une classe importante de matériaux pour les batteries à état solide, en raison de leur stabilité chimique élevée et de leur résistance mécanique. Parmi les types les plus étudiés sont : NIPON, NASICON et Type Grenat.

a. Le phosphore- Ox nitrure de lithium LiPON

Le phosphore- Ox nitrure de lithium est l'un des électrolytes solides à base d'oxyde les plus remarquables, se distinguant par sa nature vitreuse amorphe Ses couches minces sont généralement fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron dans une atmosphère azotée, une technique coûteuse en temps et en énergie, ce qui limite son utilisation aux applications en couches minces et le rend inadapté aux batteries de grand format. [3],

Le LiPON présente un ensemble de propriétés qui en font un matériau prometteur pour les batteries en couches minces, notamment :

- Une large fenêtre électrochimique allant de 0 à 5,5 V face au lithium métallique.
- Une conductivité ionique d'environ 2×10^{-6} S cm^{-1} à température ambiante.
- Une conductivité électronique très faible, estimée à 8×10^{-14} S cm^{-1}, limitant les fuites électriques.
- Une stabilité électrochimique permettant de supporter des milliers de cycles de charge/décharge sans formation de dendrites de lithium.
- Des propriétés mécaniques remarquables, ses couches résistant à la microfissuration grâce aux mécanismes de densification et d'écoulement par cisaillement.

Le LiPON trouve sa principale application dans les micro batteries, notamment dans les dispositifs médicaux, où il est généralement associé à une cathode en LiCoO2 et une anode en lithium métallique. Cependant, la faible charge active de la cathode (environ 0,5 mg cm^{-2}) et les coûts de production élevés constituent des obstacles à l'élargissement de ses applications. [3].

b. Sodium Super Ionique Conducator NASICON

Le NASICON, acronyme de "Sodium Super Ionique Conducator", désigne une classe de matériaux céramiques caractérisés par une structure cristalline orthorhombique

Les électrolytes solides NASICON ont évolué depuis les années 1970, subissant de nombreuses modifications structurales et chimiques visant à améliorer leur conductivité ionique et leur stabilité structurale. Ceci a conduit au développement de nouveaux

conducteurs ioniques tels que les conducteurs au lithium, au sodium, à l'argent et au cuivre. Des systèmes basés sur la substitution d'éléments de transition au sein de la structure cristalline ont également été mis au point, comme le remplacement de Ti^{4+} par Al^{3+} ou Ge^{4+}voire la figure I 2 . Il en a résulté des composés bien connus comme le LATP (Li_{1+x} Al_x Ti_{2-x} $(PO_4)_3$) et le LAGP (Li_{1+x} Al_x $Ge_{2-x}(PO_4)_3$), qui figurent parmi les électrolytes NASICON modernes les plus utilisés en raison de leur conductivité ionique élevée à température ambiante[5],

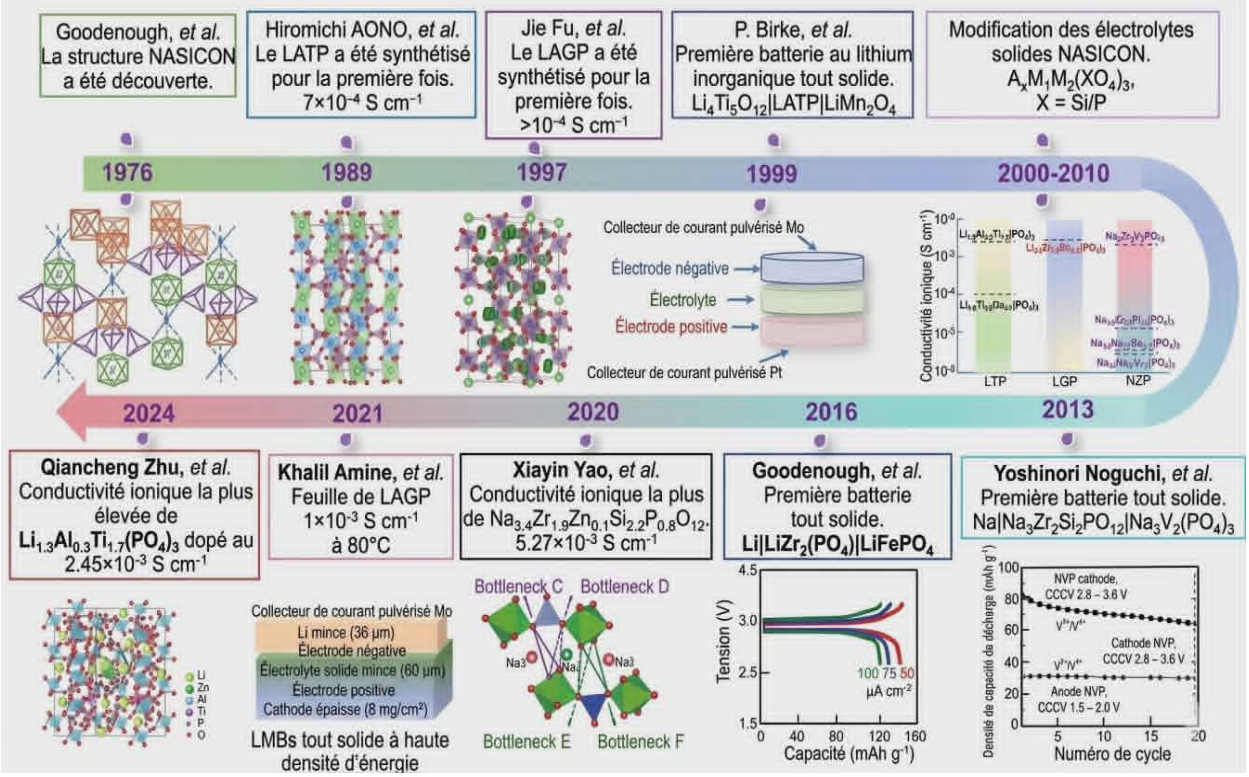


Fig. I 2 Historique du développement des électrolytes solides de type NASICON. [5],

Les électrolytes solides NASICON possèdent plusieurs propriétés qui en font des matériaux parmi les plus prometteurs pour le développement de batteries métal-solide à haute densité énergétique. Ces matériaux présentent une conductivité ionique élevée, atteignant jusqu'à 10^{-3} Siemens/cm, ce qui accélère la circulation des ions lithium ou sodium au sein de la batterie et améliore son rendement électrochimique. Ils se caractérisent également par une large fenêtre électrochimique, leur permettant de fonctionner à des tensions élevées sans dégradation, et par une grande stabilité thermique, assurant ainsi le fonctionnement des batteries sur une large plage de températures. Autre propriété importante : leur bonne résistance mécanique, qui contribue à limiter la formation de dépôts dendritiques susceptibles de provoquer des courts-circuits dans la batterie. [5],

De plus, les électrolytes NASICON permettent de modifier leur structure chimique par dopage ou contrôle de la structure cristalline afin d'améliorer la conductivité ionique et la stabilité inter électrode. Des études ont également montré que les techniques de préparation modernes, telles que la pulvérisation cathodique magnétron et le dépôt de couches atomiques, contribuent à la production de films minces à haute densité et faible rugosité de surface, ce qui améliore les performances électrochimiques des batteries à l'état solide. [5],

c. Type Grenat

L'électrolyte solide à base de grenat ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$), communément appelé LLZO voire la Figure. **I** 4, possède des propriétés exceptionnelles qui en font un matériau prometteur pour les batteries tout-solide. Ce matériau allie un rendement électrique élevé à une sécurité optimale ; sa large fenêtre de tension électromagnétique, supérieure à 5 V, et sa très faible énergie d'activation de 0,32 eV lui confèrent une excellente stabilité chimique et thermique, empêchant ainsi la formation de dendrites de lithium dangereuses et éliminant les risques d'incendie liés aux batteries à électrolyte liquide. [6].

L'efficacité de ce matériau est déterminée par sa phase cristalline. La phase tétragonale présente une conductivité ionique extrêmement faible (10^{-6} S/cm) car tous ses sites sont occupés par du lithium et ne présentent aucune lacune. En revanche, la phase cubique offre une conductivité ionique 100 fois supérieure, atteignant 5×10^{-4} S/cm à 33 °C, grâce à ses 64 sites vacants qui facilitent la mobilité des ions. Afin de maintenir la stabilité de cette phase cubique active à température ambiante, le dopage cationique (par exemple, l'ajout de gallium) constitue une stratégie essentielle pour modifier le réseau cristallin, tout en conservant une teneur optimale en lithium.Toute augmentation de la teneur idéale en lithium entraîne une diminution de la conductivité ionique..[6].

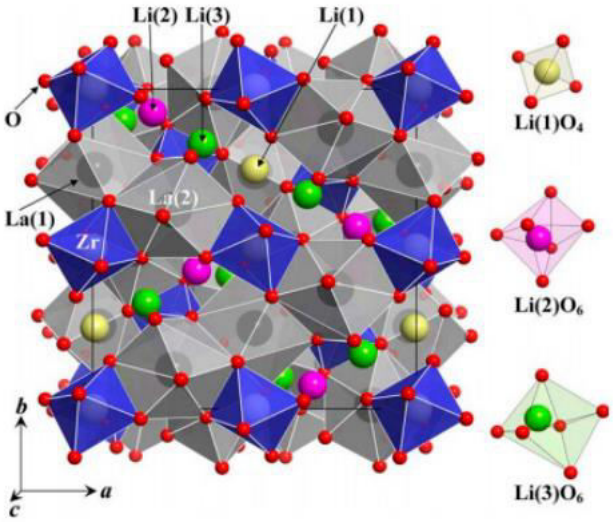


Fig. I 3. Schéma de la première structure grenat [6].

I.3.3.2. Électrolytes sulfures

Les électrolytes solides à base de sulfures, tels que le triphosphate de lithium (LPS) et l'argyrodite, constituent une classe prometteuse de matériaux inorganiques grâce à leur conductivité ionique exceptionnelle, qui rivalise voire surpasse celle des électrolytes liquides [7].

Ces électrolytes présentent une conductivité ionique exceptionnelle à température ambiante, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} S/cm^{-1}, grâce à un réseau de transport étendu et à de faibles barrières d'énergie d'activation (0,2 à 0,25 eV dans les systèmes cristallins avancés). Sur le plan mécanique, les sulfures possèdent un faible module de Young (inférieur à 30 GPa), ce qui leur confère une flexibilité et une souplesse structurales permettant une déformation élastique sous des contraintes externes modérées. Ceci facilite la condensation et la mise en forme par pressage à froid à température ambiante, sans nécessiter de traitements thermiques à haute température. [7].

Malgré ces avantages, les sulfures présentent plusieurs défis opérationnels et chimiques. Notamment, ils sont très sensibles à l'humidité atmosphérique : ils réagissent avec l'eau pour produire du sulfure d'hydrogène (H_2S), un gaz toxique, et avec le dioxyde de carbone pour former des phases isolantes de carbonate de lithium (Li_2CO_3). Ils présentent également une instabilité chimique au contact de solvants polaires riches en électrons lors de leur fabrication, et leur faible marge de stabilité électrochimique intrinsèque les rend sensibles à la décomposition oxydative à haute tension et à la réduction lors de leur réaction avec une anode de lithium, ce qui entraîne une accumulation de contraintes mécaniques. [7].

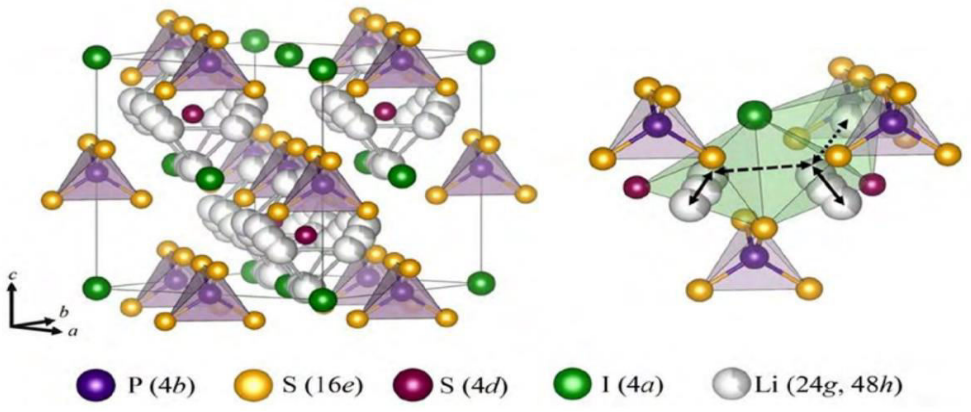


Fig. I 4. Structure cristalline et voies de migration des ions lithium dans un électrolyte de type argyrodite (Li6-PS5) [7].

I.3.3.3. Électrolytes polymères et composites

Les électrolytes polymères solides (EPS) sont des matériaux prometteurs pour le développement de batteries à l'état solide. Leur structure est constituée d'une matrice polymère flexible mélangée à des sels de lithium, qui assurent la fonction de porteurs de charge ionique voire la figure **I** 6. Ces matériaux varient selon la matrice utilisée, notamment les systèmes à base de polyéther (les plus courants), les polycarbonates, les polyuréthanes, le PVDF et les acrylates. La fabrication et la préparation de ces électrolytes reposent soit sur des méthodes externes traditionnelles telles que le dépôt en solution et l'électro filage, soit sur la polymérisation in situ.[7]

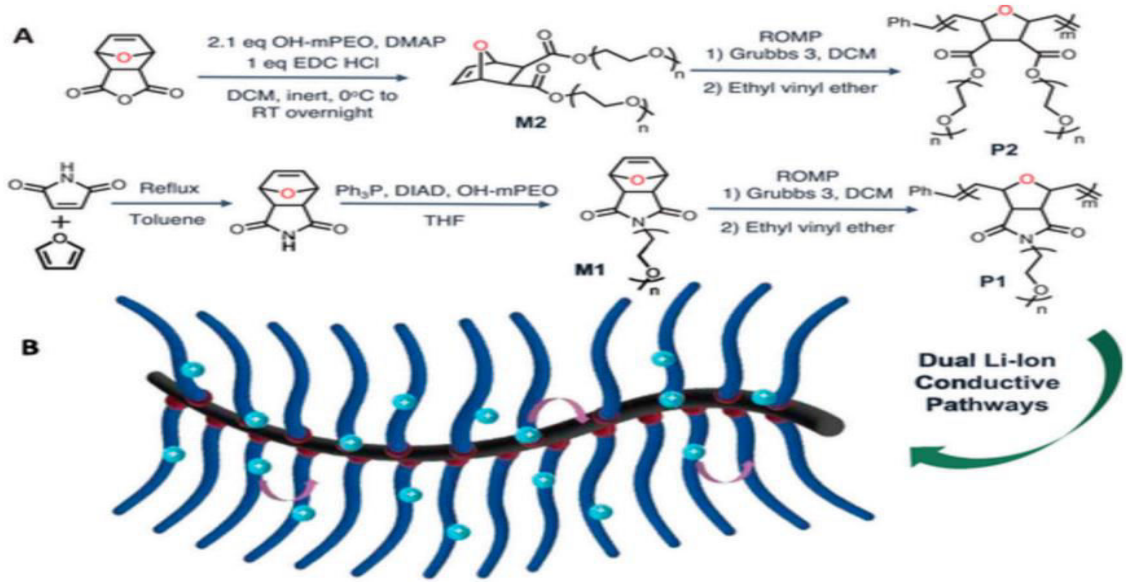


Fig. I 5. Synthèse de polymères en brosse (A) et schéma illustrant les polymères en brosse électrolytes (B), mettant en évidence les deux mouvements des ions Li [3]

Ces électrolytes présentent des avantages notables, notamment leur flexibilité, leur faible masse, leur facilité de traitement et leur capacité à assurer un bon contact inter facial avec les électrodes. Cependant, leurs performances restent limitées par une conductivité ionique relativement basse température à ambiante (10^{-5} à 10^{-4} $S \cdot cm^{-1}$), nécessitant souvent des températures de fonctionnement élevées (60–80 °C) pour atteindre des performances optimales. En outre, le compromis difficile entre la recherche d'une conductivité accrue et l'affaiblissement de la résistance mécanique du matériau, ainsi que sa faible stabilité chimique et oxydative à haute tension (au-dessus de 3,9 V), et la difficulté de mouiller et de pénétrer des électrodes épaisses, ce qui nécessite à son tour le développement

de stratégies avancées, telles que la modification par fluorescence ou la structure multicouche, pour surmonter ces obstacles. [7]

I.3.3.4. Matériaux émergents

Les électrolytes halogénés figurent parmi les technologies de nouvelle génération les plus prometteuses. Leur composition chimique est généralement exprimée par la formule A_3MX_6 (où A représenté l'ion mobile, tel que le lithium ou le sodium). Leurs structures cristallines sont variées: on trouve notamment des systèmes monocliniques à haute conductivité ionique, ainsi que des systèmes orthorhombiques et trigonaux à réseau hexagonal. Le type d'anion halogéné utilisé dans la construction de la batterie détermine son rendement. Les halogénures de chlore sont utilisés dans les batteries lithium-ion à l'état solide haute tension en raison de leur excellente stabilité à des tensions supérieures à 4 V (par exemple, lorsqu'ils sont associés à une cathode NMC811). [8]

Ces électrolytes sont fabriqués par des méthodes avancées telles que la fabrication mécano chimique (broyage à billes), la co-fusion ou la chimie en solution, permettant une production de masse à l'échelle du kilogramme, compatible avec les techniques actuelles de dépôt par bandes. Ce système présente des avantages révolutionnaires pour les batteries, notamment une conductivité ionique élevée à température ambiante (atteignant 7,2 mS cm^{-1} par compression thermique) et une résistance d'interface extrêmement faible au contact des cathodes haute tension, éliminant ainsi le besoin de couches protectrices. [8]

Malgré ces avantages, la batterie aux halogénures présente des inconvénients qui limitent sa commercialisation ; les plus importants étant le coût élevé des métaux trivalents (tels que l'indium et le scandium), l'extrême sensibilité de l'électrolyte à l'humidité et sa décomposition en gaz HCl toxique dans l'environnement de fabrication voire la figure **I** 7, ainsi que son instabilité chimique au contact direct de l'anode en lithium métallique en raison de la réduction des cations, ce qui nécessite l'application de stratégies d'ingénierie avancées.. [8]

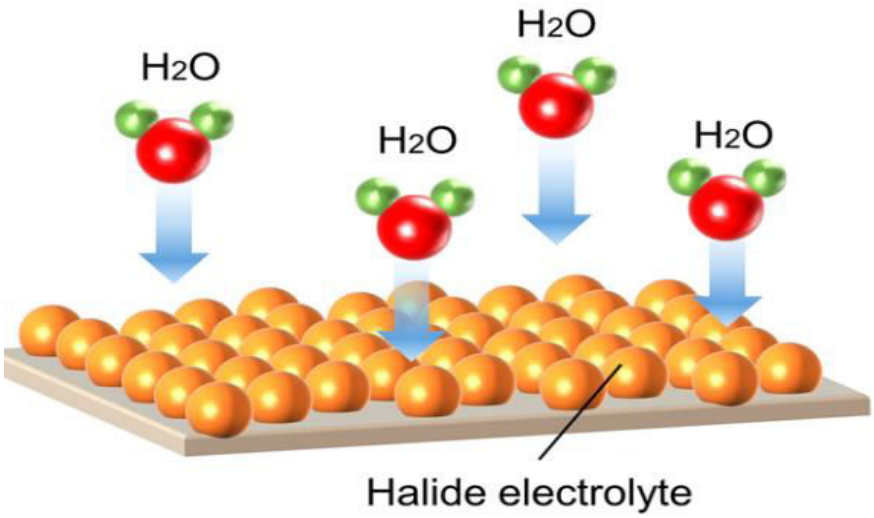


Fig. I 6 Schéma d'une couche d'halogénures qui absorbe l'eau présente dans l'environnement atmosphérique.

I.4. Comparaison des propriétés clés des électrolytes solides

Les électrolytes solides présentent une grande diversité de propriétés physico-chimiques, chacun affichant un équilibre différent entre conductivité ionique, stabilité structurale et intégrité. Par conséquent, leur maturité technologique et leur stade de développement varient considérablement : tandis que certains polymères ont atteint le stade pré commercial, les structures céramiques, les sulfures et les halogénures font toujours l'objet d'intenses recherches fondamentales et appliquées visant à améliorer leurs performances.

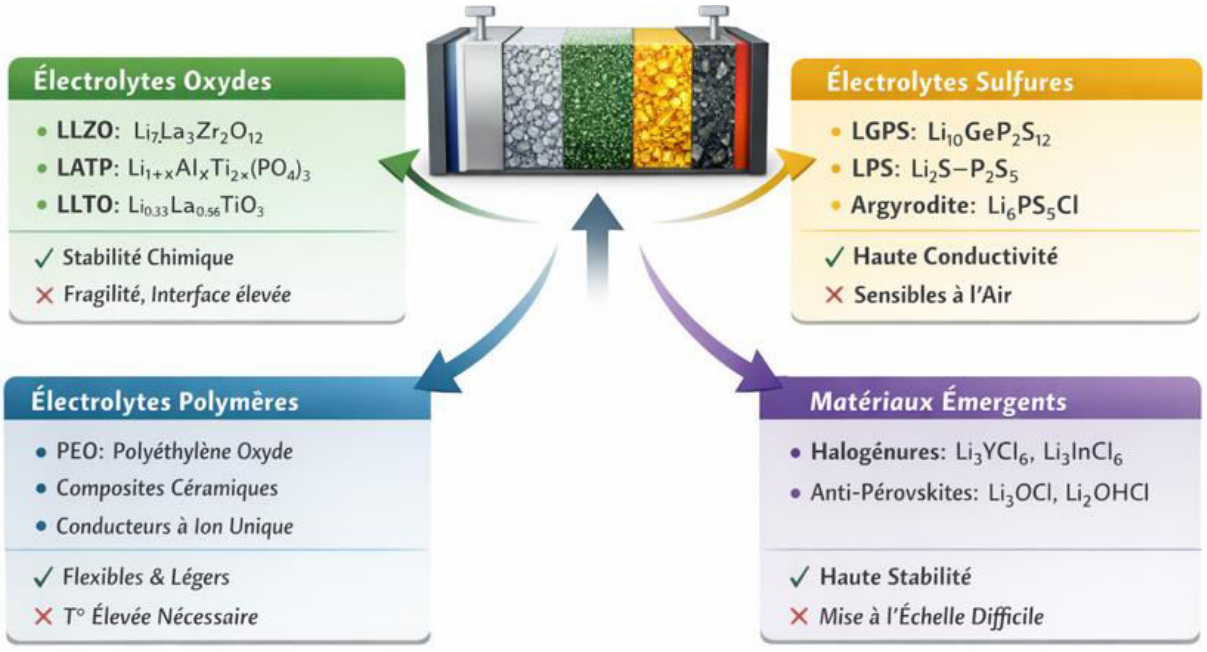


Fig. I.7 Comparaison des propriétés clés des électrolytes solides

Les électrolytes diffèrent les uns des autres en termes d'avantages et d'inconvénients.

- Les électrolytes oxydes se distinguent par leur excellente stabilité chimique et thermique ainsi que leur durabilité, mais leur rigidité entraîne des problèmes de contact interfacial et des coûts de fabrication élevés.
- Les électrolytes sulfures offrent une conductivité ionique très élevée et un bon contact avec les électrodes, toutefois leur faible stabilité chimique et leur sensibilité à l'humidité limitent leur utilisation.
- Les électrolytes polymères présentent une grande flexibilité et une facilité de fabrication, mais souffrent d'une faible conductivité ionique à température ambiante.
- Les électrolytes halogénés constituent une alternative prometteuse grâce à leur bonne stabilité et conductivité, bien qu'ils soient encore en phase de développement.

Tab **I** 3 Propriétés physico-chimiques et Performances des différentes familles d'électrolytes solides. [3]

Propriété	Électrolytes à base d'oxyde	Électrolytes sulfures	Électrolytes polymères	Matériaux émergents (Halogénures)
Conductivité ionique	Modérée (10^{-4} S/cm)	Élevée (jusqu'à 10^{-2} S/cm)	Plus faible (10^{-5} – 10^{-4} S/cm)	Potentiellement élevée (10^{-3} S/cm)
Fenêtre électrochimique	Large (0-5V)	Modéré (0-2,5V typique)	Étroit (0-4V)	Large (0-5V+)
Résistance mécanique	Élevée (rigide/fragile)	Modérée (douce/déformable)	Faible (flexible)	Modéré à élevé
Stabilité à l'air/humidité	Excellent	Pauvre (formation de H2S)	Bon	Amélioration
Température de traitement	Élevée (1000-1200°C)	Faible-Modérée (150-300°C)	Faible (<100°C)	Modérée (300-600°C)
Coût	Élevé	Modérée	Faible à Modérée	En cours de développement

Le tableau I.3 met en évidence la diversité des compromis techniques entre les différentes familles d'électrolytes solides. Alors que les sulfures dominent en termes de conductivité ionique, facilitant ainsi une charge rapide, les oxydes offrent une stabilité thermique et chimique supérieure malgré des contraintes de traitement à haute température. Parallèlement, les polymères se distinguent par leur flexibilité et leur facilité de mise en œuvre, tandis que les halogénures émergent comme une solution prometteuse, alliant une large fenêtre de stabilité électrochimique à une excellente compatibilité avec les cathodes à haute tension.

Par conséquent, nous disons que pas encore d'électrolyte solide « idéal » ; la fabrication actuelle oscille entre les sulfures, qui offrent des performances électriques exceptionnelles mais sont difficiles à manipuler en présence d'humidité, et les oxydes, qui sont très stables mais coûteux et difficiles à traiter thermiquement, tandis que les halogènes apparaissent comme un candidat très prometteur pour résoudre ces compromis, qui font encore l'objet de recherches.

1.5. Préparation des électrolytes solides

L'étendue de la production d'électrolytes solides et l'amélioration des performances dépendent en grande partie de leur nature chimique (oxydes, sulfures ou polymères, matériaux émergent). Les principales méthodes de mise en forme comprennent les suivantes :

- Coulée en bande : Cette technique consiste à disperser des particules de céramique inorganique (électrolyte) dans un milieu liquide (solvant), puis à ajouter des liants organiques, des plastifiants et des agents dispersants pour former une suspension homogène. Cette suspension est ensuite étalée sous forme de film mince afin d'obtenir une feuille de céramique uniforme après évaporation du solvant. Cette méthode est largement utilisée dans la fabrication d'électrolytes solides en raison de sa capacité à contrôler l'épaisseur du film et de sa compatibilité avec les procédés industriels à grande échelle [9].
- Procédés de coulée en solution et d'enroulement : Cette technique est utilisée pour la fabrication d'électrolytes polymères et composites. Le polymère, le sel et les charges sont dispersés de manière homogène dans un solvant approprié, puis la solution est coulée sur une surface. L'évaporation du solvant qui s'ensuit conduit à la formation d'une couche solide. À l'échelle industrielle, ce procédé est entièrement intégré à la technologie d'enroulement. Il offre une excellente répétabilité, une faible consommation d'énergie et un contrôle précis de l'épaisseur de la couche, avec un minimum de 30 micromètres pour les polymères [9, 10].

- Le pressage à chaud et la découpe au fil diamanté conviennent aux céramiques de type NASICON (telles que le LAGP). Le pressage à chaud suivi d'une découpe au fil diamanté après cristallisation complète permet la production de films minces (~200 µm) à haute densité relative (98,9 %) et à conductivité ionique maximale de $3,3 \times 10^{-4}$ Siemens/cm. Cependant, la faible vitesse de découpe (0,1 mm/min) limite la productivité industrielle de ce procédé [11].
- Le frittage sous pression est une technique fondamentale pour les céramiques de type grenat (LLZO) ou pérovskite (LLTO). Le frittage sous pression à 1050 °C augmente la densité (de 85 % à 98 %), améliore la conductivité ionique et la dureté mécanique (jusqu'à 9,3 GPa), empêchant ainsi efficacement la formation de dendrites de lithium. [11].
- Revêtement en couches minces (dépôt en couches minces) : Céramiques de haute qualité [12]. Ces méthodes permettent un contrôle automatisé du processus et une installation interfaciale. Cependant, en raison de leur complexité, de leur coût et de leurs performances relativement faibles, ces techniques restent limitées aux micro-applications et ne conviennent souvent qu'à la production de masse ou à la fabrication en continu [12].

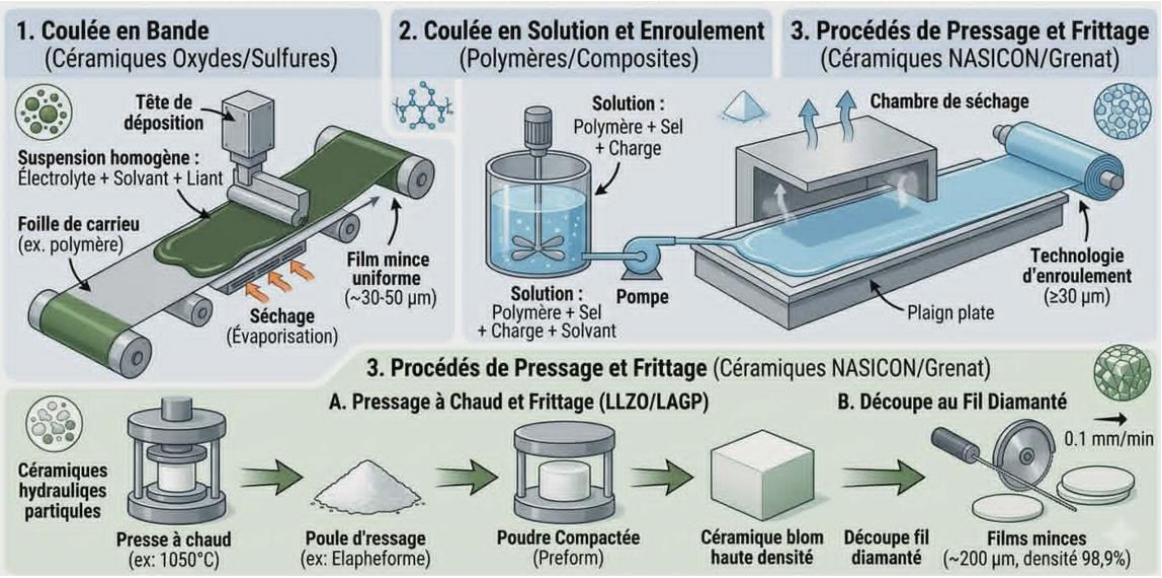


Fig. I.8 Méthodes de fabrication des électrolytes solides

I.6. Procédé de fabrication des batteries à état solide (SSB)

Le processus de fabrication d'une batterie à état solide comprend une série d'étapes précises et intégrées, depuis la préparation des matières premières jusqu'aux tests électrochimiques visant à vérifier ses performances globales (voire la figure I.9) :

- Synthèse et préparation des électrolytes solides : Dans un premier temps, les électrolytes solides (notamment les supraconducteurs de type sulfure, tels que le sulfure de lithium amorphe Li_3PS_4) sont synthétisés par des méthodes mécano chimiques (broyage à billes à haute énergie). Les matières premières, le sulfure de lithium Li_2S et le penta sulfure de phosphore P_2S_5, sont broyées sous atmosphère inerte dans des conditions cinétiques précisément contrôlées. Ce procédé empêche la cristallisation prématurée et permet d'obtenir une structure amorphe (ou semi-stable) qui garantit une conductivité ionique optimale à température ambiante [13].
- Formulation et préparation des électrodes composites : Au cours de cette deuxième phase, les électrodes (cathode et anode) sont élaborées. Pour la cathode, le matériau actif) est co-broyé ou mélangé de manière homogène avec l'électrolyte solide et un additif conducteur électronique afin de former un réseau de percolation triple (ionique, électronique et chimique). Quant à l'anode, elle peut être constituée d'une feuille de lithium métallique, d'un alliage, ou d'un composite de silicium/carbone [13].
- Assemblage et compression de la cellule : La troisième étape consiste en l'assemblage structurel de la cellule sous haute pression mécanique. L'électrolyte solide (environ 30 mg) est d'abord comprimé sous une pression uniaxiale comprise entre 255 et 510 MPa afin d'obtenir une membrane compacte et poreuse. L'électrode composite (cathode) est ensuite déposée sur une face et comprimée pour maximiser la surface de contact entre les deux. Enfin, l'anode est placée sur la face opposée et une pression modérée d'environ 25 MPa est appliquée pour renforcer l'intégrité structurelle de l'assemblage [13].
- Fixation mécanique et analyse électrochimique : Lors de l'étape finale, la cellule assemblée est fixée sous pression mécanique constante à l'intérieur d'un dispositif de fixation dédié (cellule de test uniaxiale). Cette précontrainte est nécessaire pour stabiliser les interfaces dynamiques pendant les cycles de charge/décharge et minimiser les variations de volume. La cellule est ensuite soumise à une série de tests électrochimiques (spectroscopie d'impédance, spin galvanique et tests de dépôt/déposition de lithium) afin d'évaluer la cinétique de transport ionique, la résistance à la croissance dendritique (formation de filaments de lithium) et les performances globales du système [13].

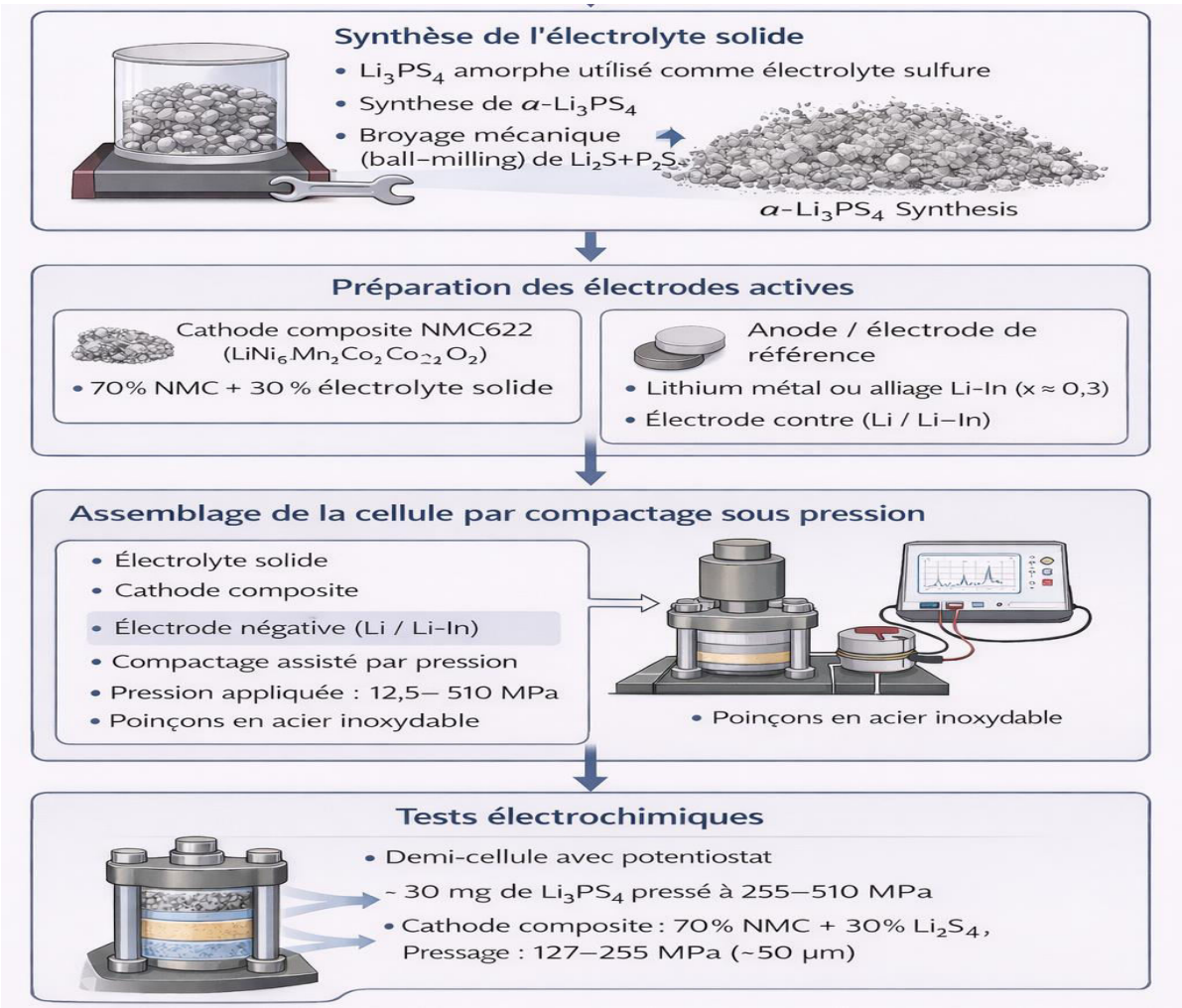


Fig. I.9 : Représentation schématique du processus complet de fabrication des batteries à état solide.

I.7. Modélisation des batteries à état solide

Portée par la croissance rapide de la puissance de calcul, la modélisation est devenue un outil essentiel de la recherche scientifique grâce à sa précision dans le contrôle expérimental, son efficacité en termes de temps et de coûts, et ses capacités prédictives. Elle complète les expériences plutôt que de les concurrencer.

Dans le domaine des batteries, cette modélisation opère sur de multiples échelles de temps (Figure I.10) :

À l'échelle atomique : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de calculer les propriétés électroniques, structurales et thermodynamiques des matériaux, ainsi que leurs fenêtres électrochimiques et leurs barrières de migration ionique, grâce à la méthode CI-NEB. Parallèlement, la dynamique moléculaire ab initié (AIMD) permet la simulation

précise des trajectoires ioniques et de la cinétique de transport à l'interface électrolyte-électrode [14].

À l'échelle microscopique : la théorie des électrodes radiales (PET), développée par John Newman, fournit toujours des informations sur la chimie des électrodes, notamment pour les batteries tout-solide. Enfin, les électrodes multiphasiques (MPET) peuvent être étroitement intégrées à des produits d'électrode clés tels que LiFePO4 et le graphite, permettant ainsi de comprendre des phénomènes physiques complexes inaccessibles par des modèles monophasiques. [14]

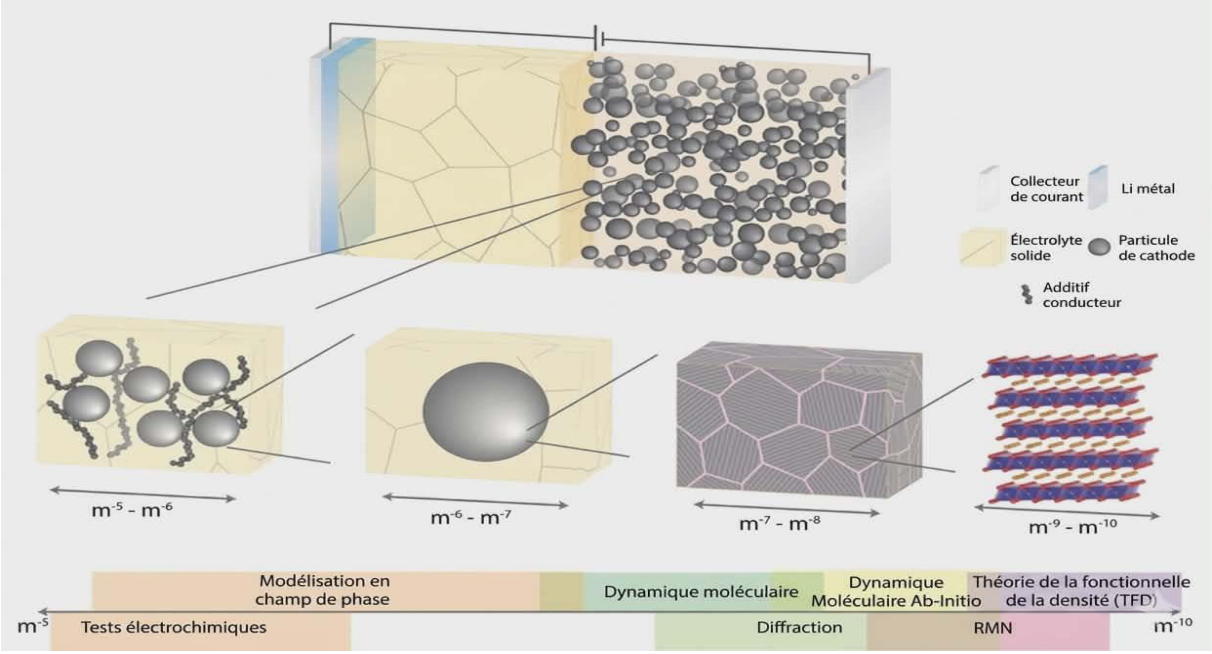


Fig. I.10: Représentation de l'état solide avec les paramètres pertinents. [14]

I.8. Microstructure dans les batteries à état solide

La microstructure constitue un paramètre déterminant dans les batteries à état solide car elle influence directement les propriétés ioniques, mécaniques et la stabilité globale du système.

I.8.1. Densification de l'électrolyte solide (LPS)

Dans les batteries à état solide, le séparateur est obtenu par densification de la poudre d'électrolyte solide, généralement par frittage à température ambiante sous pression uni axiale. L'optimisation de ce processus est essentielle afin de limiter la porosité et les défauts microstructuraux, qui affectent fortement la conductivité ionique et l'intégrité mécanique voire la Figure **I** 11 du séparateur. En effet, un transport optimal des ions lithium est atteint lorsque la tortuosité est minimale et que l'électrolyte est exempt de pores [15].

Cependant, l'augmentation de la pression de fabrication améliore seulement partiellement la densité relative, ce qui montre la difficulté d'obtenir une densification complète sans défauts. De plus, les méthodes classiques d'analyse, souvent basées sur des observations en coupe ou des reconstructions FIB-SEM simplifiées, restent limitées car elles négligent des paramètres essentiels tels que l'anisotropie induite par le pressage ou la connectivité du réseau poreux. [15].

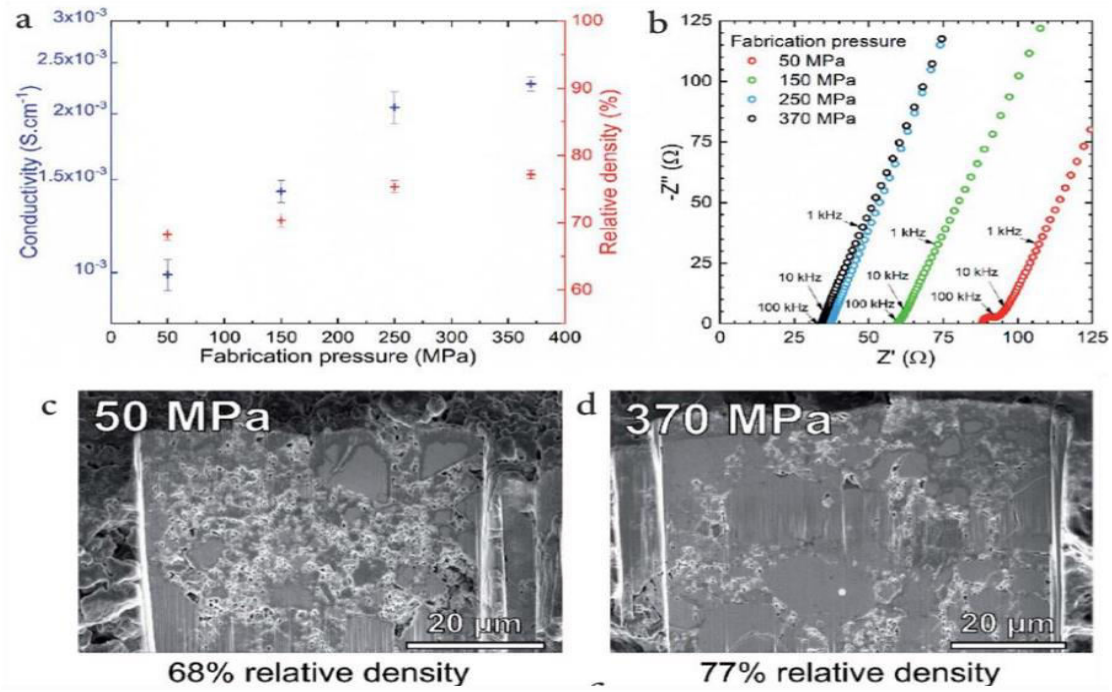


Fig. I.11 : Densité de l'électrolyte solide en fonction de la pression

a) Conductivité et densité relative de l'électrolyte Li6PS5Cl en fonction de la pression de fabrication et b) diagrammes de Naquis correspondants sous une pression de 25 MPa. c) et d) Images MEB des sections transversales FIB des pastilles préparées à c) 50 MPa et d) 370 MPa, respectivement. [15].

Par ailleurs, l'association pression–température peut favoriser la densification, mais les électrolytes amorphes comme le LPS présentent une tendance à la dégradation et à la cristallisation, ce qui génère des joints de grains et une porosité résiduelle nuisible à la stabilité du séparateur [15].

I.8.2. Électrodes composites et réseaux ioniques/électroniques

Les électrodes composites des (BES) représentent un défi supplémentaire, car elles impliquent la Co-densification de plusieurs matériaux aux propriétés mécaniques très différentes. Leur fonctionnement repose sur la coexistence de deux réseaux essentiels : un

réseau ionique, assuré par l'électrolyte solide autour des particules actives, et un réseau électronique garantissant la conduction vers le collecteur de courant [15].

L'optimisation simultanée de ces deux réseaux est indispensable, car la lithiation/délithiation requiert la circulation conjointe des ions et des électrons. Toutefois, l'utilisation d'additifs conducteurs peut accélérer la dégradation électrochimique des électrolytes sulfures [15].

I.9. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a présenté un panorama complet des batteries tout-solide, en abordant leurs fondements théoriques, leurs matériaux de base et leurs procédés de fabrication. L'analyse comparative des électrolytes solides a mis en lumière la diversité des stratégies développées pour concilier conductivité ionique élevée, stabilité chimique et interopérabilité. Aucun électrolyte n'est parfait en tous points. Si les critères sont la conductivité ionique la plus élevée et les meilleures performances électrochimiques, les sulfures constituent actuellement le choix optimal.

Si la sécurité et la stabilité à long terme sont les critères primordiaux, les électrolytes LLZO de type grenat constituent le choix optimal. Pour l'avenir des batteries à l'état solide haute énergie dans l'industrie, les LLZO et les électrolytes halogénés figurent parmi les matériaux les plus prometteurs pour la prochaine génération de batteries. Quant aux électrodes, l'association d'une anode en lithium métal et de cathodes en oxydes lamellaires ouvre la voie à des densités énergétiques plus élevées. Cependant, l’obtention de ces performances élevées et de cette durabilité cellulaire reste tributaire de l’amélioration des méthodes de mise en forme et des procédés de condensation des matériaux.

Chapitre II

Comparaison des batteries

II.1. Introduction

Ce chapitre propose une analyse comparative approfondie des batteries lithium-ion conventionnelles et des batteries à état solide. Nous comparerons les différences structurelles et conceptuelles entre ces deux systèmes, en examinant les aspects liés à la densité énergétique, à la durée de vie et à l'efficacité énergétique. Nous aborderons ensuite les défis de la fabrication et de la compatibilité des matériaux, ainsi que la stabilité électrochimique et la sécurité de fonctionnement de chaque technologie. Le chapitre se conclut par une analyse économique et environnementale portant sur les coûts de production, la disponibilité des matières premières, l'impact sur le cycle de vie et les perspectives de recyclage, dans un cadre économique.

II.2. Structure générale et différence conceptuelle

Les batteries lithium-ion classiques et les batteries à l'état solide reposent sur le même principe électrochimique : le transport inverse des ions lithium entre la cathode et l'anode lors des cycles de charge et de décharge. Par conséquent, ces deux systèmes sont constitués de trois éléments de base : une électrode positive, une électrode négative et une solution électrolytique qui facilite le transport des ions. (Voir. Fig. II.1)

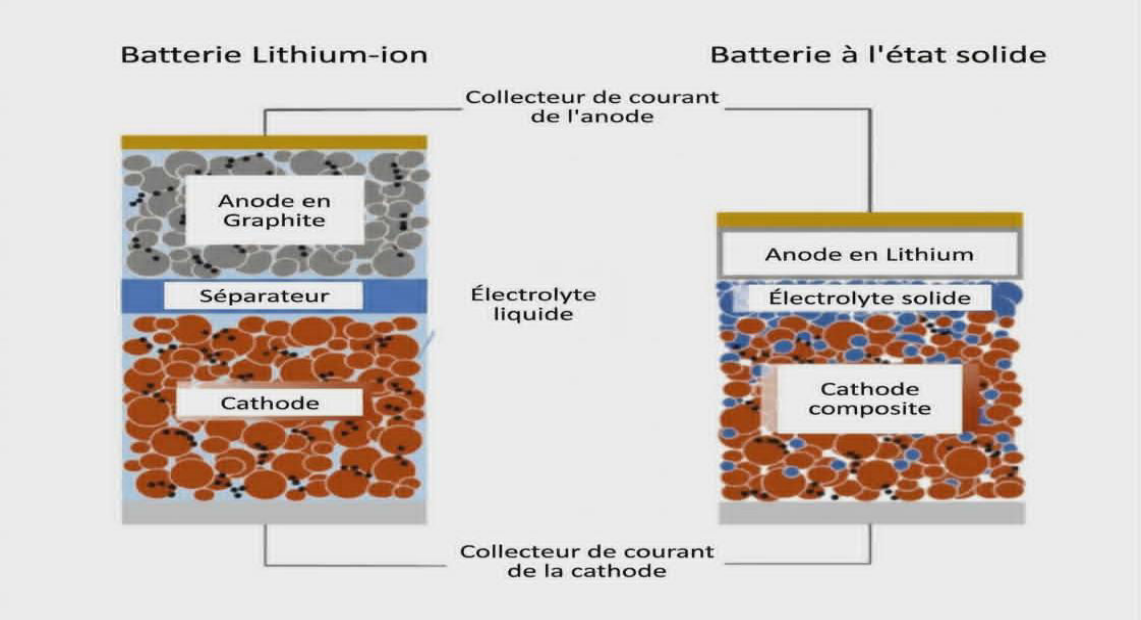


Fig. II.1 Schéma structurel d'une batterie lithium-ion et d'une batterie à état solide

Toutefois, la différence conceptuelle majeure réside dans la nature de l'électrolyte utilisé. Dans les batteries lithium-ion classiques, l'électrolyte est liquide et imbibe un séparateur poreux, ce qui facilite le transport des ions mais présente des risques de fuite, d'inflammabilité et d'emballement thermique. [16].

À l'inverse, les batteries à l'état solide utilisent une solution électrolytique entièrement solide qui fait office à la fois de conducteur ionique et de séparateur mécanique. Cette conception améliore considérablement la sécurité, la stabilité thermique et la densité énergétique, notamment grâce à la possibilité d'utiliser une anode en lithium métal.. Cependant, les batteries à l'état solide présentent également de nouveaux défis liés à la rigidité des surfaces interfaciales, à la conductivité ionique et au maintien d'un bon contact entre les différents composants de la cellule. [13].

Tab. II.1. Comparaison entre les batteries lithium-ion et les batteries à état solide [31].

Fonctionnalité	batterie lithium-ion	batteries à l'état solide
Densité énergétique	~150–250 Wh/kg	~300–500 Wh/kg (potentiel théorique plus élevé)
Durée de vie	500–2000 cycles	1000 à 5000 cours (selon le choix de la matière)
Sécurité	Électrolyte liquide inflammable (flamme basse)	Électrolyte solide haute résistance (ininflammable)
Chargement	Vitesse de charge modérée (limitée par la diffusion de l'électrolyte liquide	Charge plus rapide grâce à la conductivité ionique supérieure des électrolytes solides.
Stabilité thermique	Modéré (risque d'emballement thermique)	Haute résistance à la surchauffe
Coût	Inférieur (en raison de la maturité de la production et de la chaîne d'approvisionnement)	Élevé (en raison des matériaux et des procédés de fabrication)

Les batteries à l'état solide (BES) représentent une alternative révolutionnaire aux batteries lithium-ion (LIB) classiques. Elles offrent une densité énergétique deux fois supérieure (300 à 500 Wh/kg) et une durée de vie prolongée jusqu'à 5 000 cycles de charge, tout en bénéficiant d'une charge plus rapide grâce à leur conductivité ionique élevée. Cette technologie constitue également un progrès significatif en matière de sécurité, car elle élimine

totalement les risques d'incendie et de surchauffe thermique grâce à l'absence de fluides inflammables et à leur résistance supérieure aux chocs thermiques. Malgré ces avantages considérables, le coût de production élevé, dû à la complexité du traitement des matériaux, demeure le principal obstacle à leur commercialisation et à leur compétitivité face aux batteries classiques économiquement stables. C'est pourquoi la recherche scientifique actuelle s'oriente vers le développement de solutions de fabrication à faible coût.

II.3. Fabricabilité et compatibilité des matériaux

Malgré la diversité des conceptions géométriques des cellules de batteries lithium-ion adoptées par les fabricants, les étapes fondamentales de leur production restent remarquablement similaires. En général, le processus de fabrication se déroule en trois étapes principales et successives, comme illustré dans la Figure II.2 : il débute par la phase de fabrication des électrodes, qui comprend le mélange de la pâte, le Enduction, le séchage et le calandrage. Vient ensuite l'étape d'assemblage de la cellule, qui englobe le découpage des électrodes et des séparateurs, l'enroulement ou l'empilement, le soudage des languettes, l'emballage, ainsi que le remplissage de l'électrolyte jusqu'au scellement hermétique. Enfin, la phase de finition de la cellule comprend les deux étapes de formation électrochimique et de vieillissement. [16]

Les batteries à électrolyte solide, quant à elles, utilisent un électrolyte solide, ce qui rend leur fabrication fortement dépendante de la haute pression nécessaire pour garantir l'adhérence des couches et un bon contact entre les composants internes voir la figure I.9. [13]

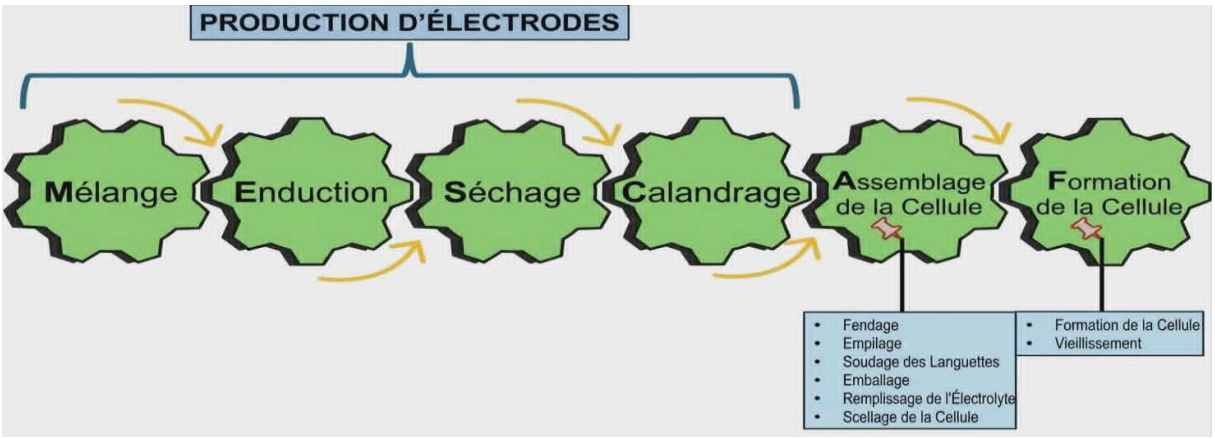


Fig. II.2 Processus de fabrication des batteries lithium-ion (LIB). [16]

Les batteries lithium-ion sont faciles à produire grâce à leur maturité industrielle, tandis que les batteries à état solide sont encore confrontées à des défis liés à la complexité des processus industriels

II.4. Gestion thermique et considérations de sécurité

Les fuites thermiques peuvent provoquer un incendie dans les batteries ; il est donc crucial de réguler la température de la batterie dans une plage de sécurité de 25 à 40 degrés Celsius pendant les cycles de charge et de décharge afin de garantir la durée de vie et la sécurité de la batterie. **[17]**.

Dans les batteries lithium-ion, le risque thermique est lié au phénomène d'emballement thermique, une réaction en chaîne qui débute par la décomposition de la couche protectrice (SEI) à des températures relativement basses (≈65–80 °C), suivie de réactions accélérées entre l'électrolyte et les électrodes, puis de la fusion du séparateur, entraînant la combustion de l'électrolyte et la fusion de composants critiques tels que le collecteur de courant à des températures pouvant atteindre 500–600 °C. Cette séquence thermique incontrôlable témoigne d'une nature dynamique et d'une grande sensibilité à la surchauffe ou aux défauts internes, faisant de la gestion thermique un élément crucial pour garantir la sécurité. **[18]**.

À l'inverse, les batteries à l'état solide utilisent des électrolytes présentant une stabilité thermique relativement élevée. La sécurité repose ici non pas sur un mécanisme de réaction en chaîne, mais sur la capacité du matériau à résister à des températures élevées avant dégradation (Td). Les électrolytes inorganiques, tels que les LLZO, présentent une stabilité thermique supérieure à 1 500 °C, tandis que celle des sulfures se situe entre 500 et 900 °C et celle des halogénures dépasse 400 °C. Les électrolytes polymères, quant à eux, restent limités à la plage de 200 à 300 °C. **[19]**.

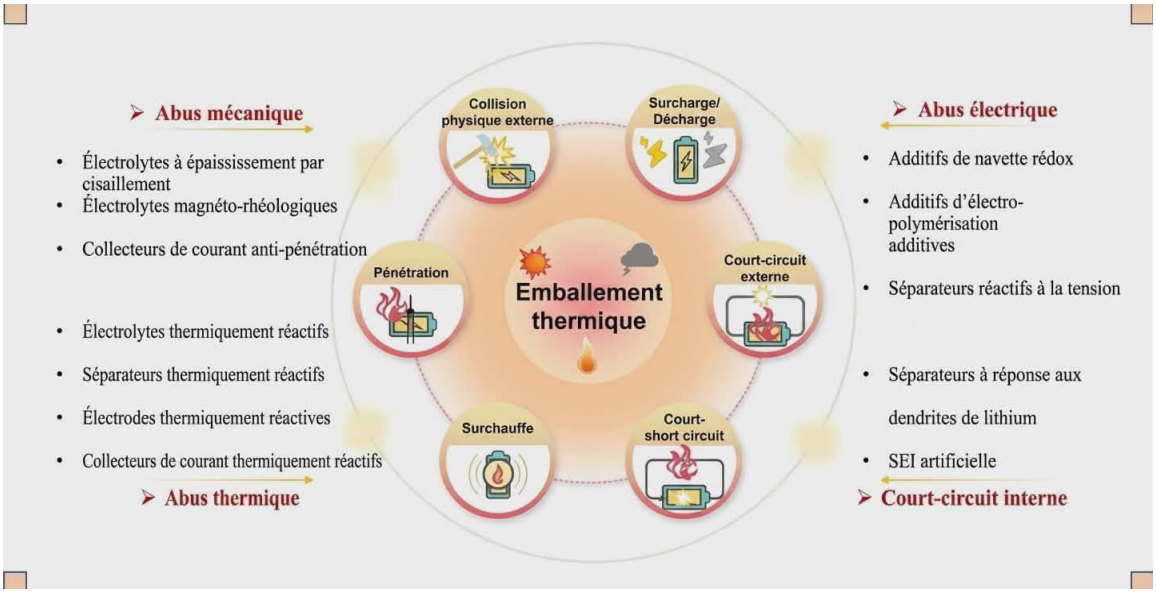


Fig. II.3 Causes de l'emballement thermique

Par conséquent, les batteries lithium-ion sont caractérisées par un risque thermique réactif élevé, même à faible seuil, tandis que les batteries à l'état solide présentent des limites de tolérance thermique plus élevées et plus stables, notamment lorsqu'elles utilisent des électrolytes inorganiques.

II.5 Analyse économique

D'un point de vue économique comparatif, les résultats de l'étude indiquent que les batteries à électrolyte solide demeurent dans une phase de transition à haut risque par rapport aux batteries lithium-ion. Alors que les prix des batteries lithium-ion ont régulièrement baissé, passant d'environ 450 $US/kWh en 2010 à 139 $US/kWh en 2023 grâce aux économies d'échelle et aux progrès technologiques, les batteries à électrolyte solide continuent de souffrir de coûts de production élevés et d'une incertitude considérable quant à leurs perspectives d'avenir. Même dans le scénario le plus optimiste, Les batteries à bobine unique pourraient devenir compétitives d'ici la fin de la décennie, tandis que dans des scénarios plus prudents, elles resteront économiquement non viables par rapport aux solutions actuelles. Par conséquent, l'écart de prix entre les deux technologies montre que la viabilité économique d'une batterie à bobine unique est directement liée au rythme de l'innovation industrielle et à la stabilité des prix des matières premières, et non seulement à la demande croissante du marché pour les véhicules électriques. [20].

II.6. Impact environnemental

Les batteries à électrolyte solide (SSB) et les batteries lithium-ion (LIB) classiques présentent des avantages et des inconvénients différents en matière de sécurité et d'impact environnemental. Les batteries lithium-ion sont plus susceptibles d'exploser ou d'incendier en raison de l'emballement thermique, notamment à haute température ou en cas de surcharge, ce qui nécessite des systèmes de refroidissement et de protection sophistiqués. Les batteries à électrolyte solide, quant à elles, sont considérées comme plus sûres et plus stables car elles utilisent un électrolyte solide, ce qui réduit les risques de fuite et d'incendie. [21, 22].

L'impact environnemental des batteries englobe l'extraction, la fabrication, l'utilisation et l'élimination finale, comme l'illustre la figure. II.4 L'extraction de métaux tels que le lithium, le cobalt et le nickel entraîne la pollution de l'eau, la dégradation des sols et la perte de biodiversité. Les procédés de fabrication consomment d'importantes quantités d'énergie et génèrent des émissions de carbone Les émissions liées à la fabrication peuvent représenter environ 40 à 60 % des émissions totales tout au long du cycle de vie de la batterie. Le niveau d'émissions lors de l'utilisation dépend de la source d'électricité employée pour la charge, tandis que la dégradation des batteries au fil du temps accroît la nécessité de les remplacer et la consommation de ressources. En fin de vie, une élimination inappropriée peut libérer des substances et des gaz nocifs dans l'environnement. [21, 22].

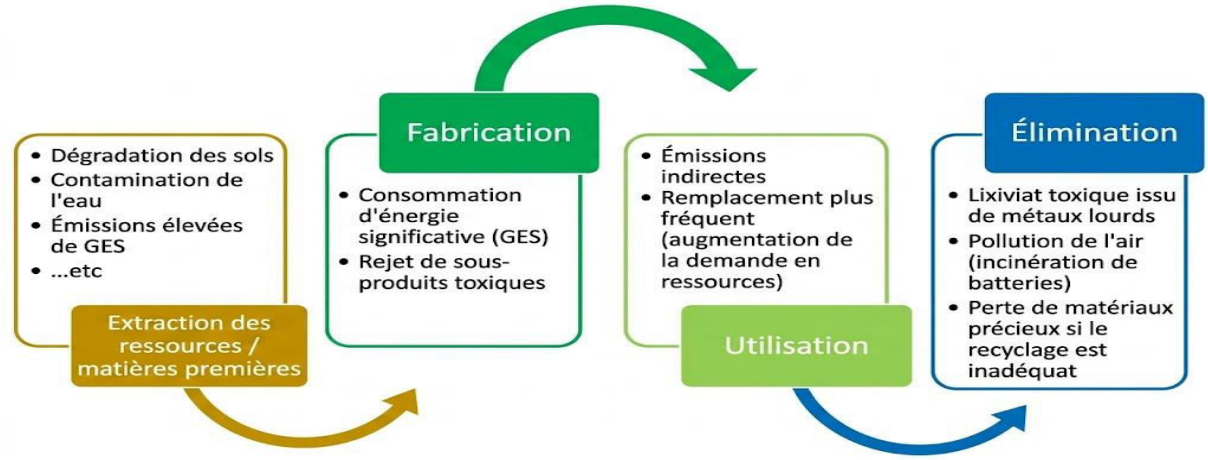


Figure II 4. Impact Environnemental des batteries.

L'impact environnemental de la fabrication des batteries à l'état solide (BES) dépend de l'extraction et du traitement des matières premières, une étape cruciale pour l'environnement et le développement durable. L'industrie des BES repose sur des matériaux clés tels que le lithium, le cobalt, le nickel et la céramique. Leur extraction pose d'importants défis environnementaux, notamment la destruction des habitats, la pollution de l'eau et la perte de biodiversité. De plus, les opérations minières et de traitement consomment d'énormes quantités d'énergie, contribuant ainsi à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre. [22].

Des études indiquent que le secteur minier est responsable d'une part importante des émissions industrielles mondiales et consomme une part substantielle de l'énergie mondiale, en raison de sa forte dépendance aux combustibles fossiles. Si certaines entreprises minières ont commencé à intégrer des sources d'énergie renouvelables, comme l'énergie solaire et éolienne, à leurs activités afin de réduire leurs émissions de carbone, la mise en œuvre de ces solutions demeure limitée par des difficultés techniques et opérationnelles. [22].

II.7. Recyclage des batteries à état solide

Les batteries lithium-ion conventionnelles (LIB) diffèrent des batteries à l'état solide (SSB) dans leurs méthodes de recyclage et les défis associés, bien que les deux passent par des étapes de base qui comprennent le tri, la décharge, le démontage et la séparation des composants avant d'appliquer les techniques de recyclage appropriées**[22]**.

Dans les batteries lithium-ion classiques, les technologies de recyclage ont évolué, passant des méthodes thermiques traditionnelles à des techniques plus efficaces telles que le recyclage hydro métallurgique et le recyclage direct voir la figure II.5. Ces méthodes se caractérisent par une consommation d'énergie réduite, des émissions moindres et des taux élevés de récupération des métaux précieux. Le recyclage direct contribue également à réduire la consommation d'énergie et les émissions jusqu'à 30 %.[23]

Les batteries à l'état solide, bien qu'offrant une sécurité et une densité énergétique supérieures, sont plus complexes à recycler en raison de la nature de l'électrolyte solide, fortement lié aux électrodes au sein d'une structure dense. Ceci rend les procédés de séparation et de récupération difficiles et réduit l'efficacité des technologies traditionnelles. [21]

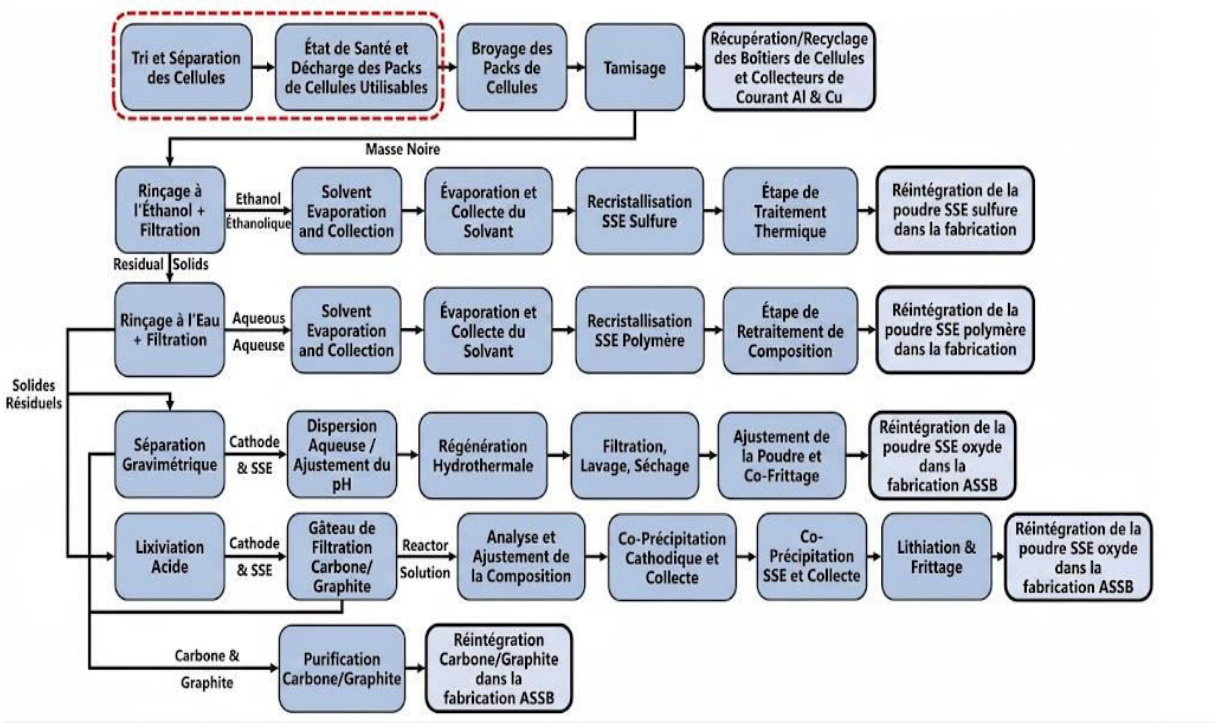


Fig. II.5. Schéma d'un système de recyclage idéal des métaux utilisant l'hydrotraitement et le recyclage direct. [24].

On peut donc affirmer que le recyclage des batteries lithium-ion a atteint un niveau industriel plus prometteur et stable, tandis que le recyclage des batteries à l'état solide est toujours confronté à des défis techniques et économiques qui nécessitent des développements et des investissements supplémentaires

II.8. Conclusion

En conclusion, on fait une comparaison entre les batteries lithium-ion et les batteries à l'état solide, On démontre que ces dernières offrent des perspectives prometteuses en termes de densité énergétique, de sécurité intrinsèque et de durée de vie. Toutefois, l'analyse structurelle et économique révèle que cet avantage technologique des batteries à l'état solide demeure limité par deux types de contraintes.

- Obstacles liés à la fabrication et à la mécanique : ceux-ci comprennent la complexité des opérations de traitement à sec, la nécessité de pressions de fonctionnement élevées pour assurer le contact entre les surfaces solides et la fragilité des matériaux cristallins, comparés à la flexibilité industrielle et aux capacités de production de masse des batteries liquides actuelles.

- Obstacles économiques et environnementaux : Bien que les batteries à l'état solide réduisent le besoin de certains composants, comme les systèmes de refroidissement complexes, leurs coûts de production restent élevés et sont liés à la fluctuation des prix des matières premières (telles que le lithium, le LLZO et le LATP). De plus, l'extraction de ces métaux pose des problèmes environnementaux.

Le secteur du recyclage illustre le décalage du consensus industriel entre les deux technologies. Si les technologies de recyclage des batteries lithium-ion sont devenues commercialement viables grâce à l'hydrotraitement et aux procédés de recyclage direct, le recyclage des batteries à l'état solide reste confronté à des défis complexes dus à la structure compacte et dense de leurs composants, ce qui rend difficile une séparation efficace des matériaux...

Chapitre III

Défis des batteries à état solide

III.1 Introduction

Ce chapitre traite des défis liés à l'intégration des batteries à l'état solide, Il présente les contraintes de fabrication, les problèmes de stabilité aux interfaces, ainsi que les enjeux de sécurité tels que les dendrites et l'emballement thermique.

Les aspects économiques sont également abordés, L'objectif est de donner une vision globale des obstacles freinant leur déploiement à grande échelle.

III.2 Défis de fabrication

La fabrication de batteries à l'état solide à l'échelle industrielle est l'un des plus grands défis qui entravent leur commercialisation. La production d'électrolytes solides de haute densité et sans défaut nécessite l'utilisation de techniques de fabrication de précision, notamment le frittage thermique, le coulage sur bande, le dépôt mince et l'auto-assemblage [25].

La fabrication de films électrolytiques ultra-minces se complexifie lorsqu'il s'agit de maintenir à la fois leur conductivité ionique et leur stabilité mécanique. Une étude de Jiang et al. a démontré que la technique de coulée en ruban permet de produire des films céramiques minces à haute densité énergétique ; toutefois, le contrôle de l'homogénéité structurale et des défauts microscopiques demeure un défi technique majeur [25].

Comme l'a démontré l'étude de Cheng et al. sur la production à grande échelle de batteries à couches minces sans anode, le passage du laboratoire à la production industrielle nécessite l'optimisation des procédés de production en continu et la réduction des coûts de traitement, tout en préservant la qualité et les performances [26].

III.3 Défis de stabilité

En raison de l'existence de nombreux éléments interfacials qui posent des défis au nombre de batteries à l'état solide encore instable.

Les défis sont illustrés dans la figure III 1. En général, la compatibilité entre les électrolytes solides, les matériaux d'électrode et la conception de la cellule est essentielle pour garantir des performances fiables et la sécurité dans les applications pratiques, en particulier dans le secteur automobile. [27]

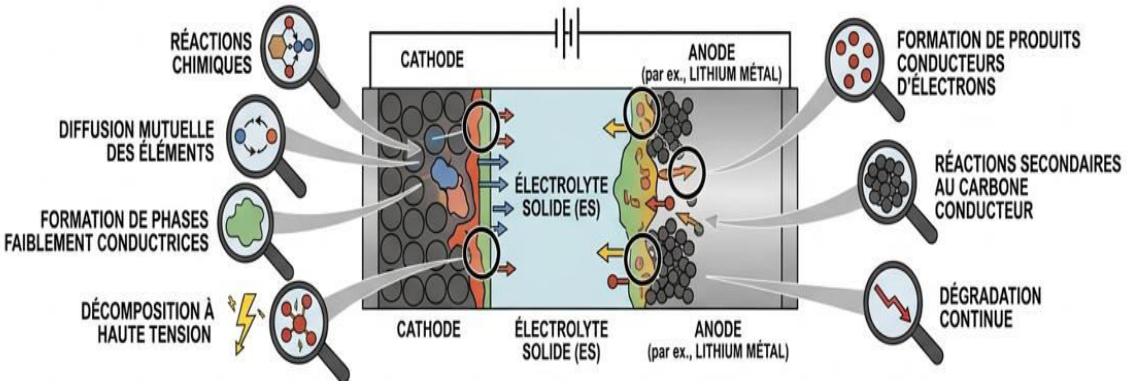


Fig. III.1: Divers problèmes de stabilité associés aux batteries à état solide.

Les interfaces des batteries à l'état solide sont classées en trois types principaux selon leur stabilité thermodynamique voir la Figure III.2 : [28].

- Type I (Stable) : Interfaces thermodynamiquement stables où aucune force motrice ne favorise les réactions chimiques.
- Type II (Interface à conductivité mixte): Ses composants réagissent pour former une interphase non passive présentant une conductivité à la fois ionique et électronique, ce qui entraîne la consommation et la dégradation continues de l'électrolyte solide (ES).
- Type III (Interphase stable): Ses composants réagissent pour former une interphase passivant présentant une conductivité ionique acceptable et une conductivité électronique négligeable, empêchant la poursuite des réactions parasites et assurant la stabilité à long terme de la batterie.

Maintenir une connexion interfaciale stable et continue représente un défi majeur pour les batteries à l'état solide. Les interfaces entre l'électrolyte solide et les électrodes sont soumises à des contraintes thermodynamiques et électrochimiques susceptibles d'induire des réactions indésirables et d'accroître la résistance interfaciale. Les interfaces de type II posent un problème particulier, notamment à l'interface entre l'anode et l'électrolyte solide, où la réduction des matériaux de l'électrolyte peut conduire à la formation de produits conducteurs d'électrons, favorisant ainsi la dégradation continue de l'électrolyte. [28].

Du côté de la cathode, la stabilité interfaciale est également difficile à maintenir en raison de la faible stabilité électrochimique de certains électrolytes solides à haute tension. Les réactions chimiques et la diffusion mutuelle des éléments entre la cathode et l'électrolyte peuvent engendrer des phases faiblement conductrices pour les ions lithium, augmentant ainsi la résistance de l'interface.

Afin de limiter ces phénomènes, des revêtements protecteurs électroniquement isolants mais ioniquement conducteurs sont souvent appliqués à la surface des matériaux de cathode. Toutefois, les défauts de couverture ou les imperfections structurales de ces couches peuvent laisser subsister des zones de contact direct entre la cathode et l'électrolyte, favorisant l'apparition de réactions secondaires. Par ailleurs, des processus de décomposition peuvent également se produire aux interfaces impliquant le carbone conducteur et les collecteurs de courant, entraînant une diminution progressive de la conductivité ionique globale de la batterie au cours du fonctionnement. [28]

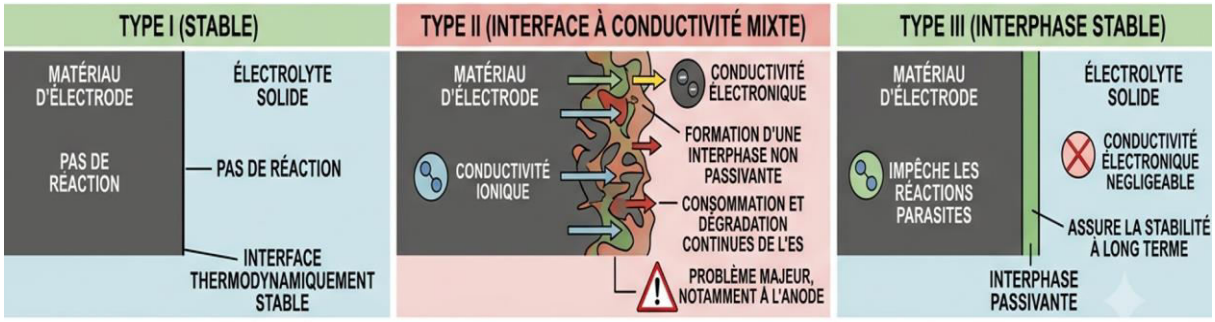


Fig. III.2 : Classification des interfaces selon leur stabilité thermodynamique.

III.4 Défis des dendrites de lithium

Bien que les électrolytes solides soient plus capables d'inhiber la croissance des dendrites de lithium que les électrolytes liquides, des études récentes ont montré que ce phénomène représente toujours un défi majeur pour les batteries à l'état solide, en particulier lors de l'utilisation d'une anode en lithium métallique [29].

Les dendrites se forment suite à une distribution inégale du courant électrique ou en raison de la présence de vides et de joints de grains au sein de l'électrolyte solide voir la figure III.3 , permettant au lithium de pénétrer dans la structure interne de l'électrolyte et de provoquer un court-circuit interne [29].

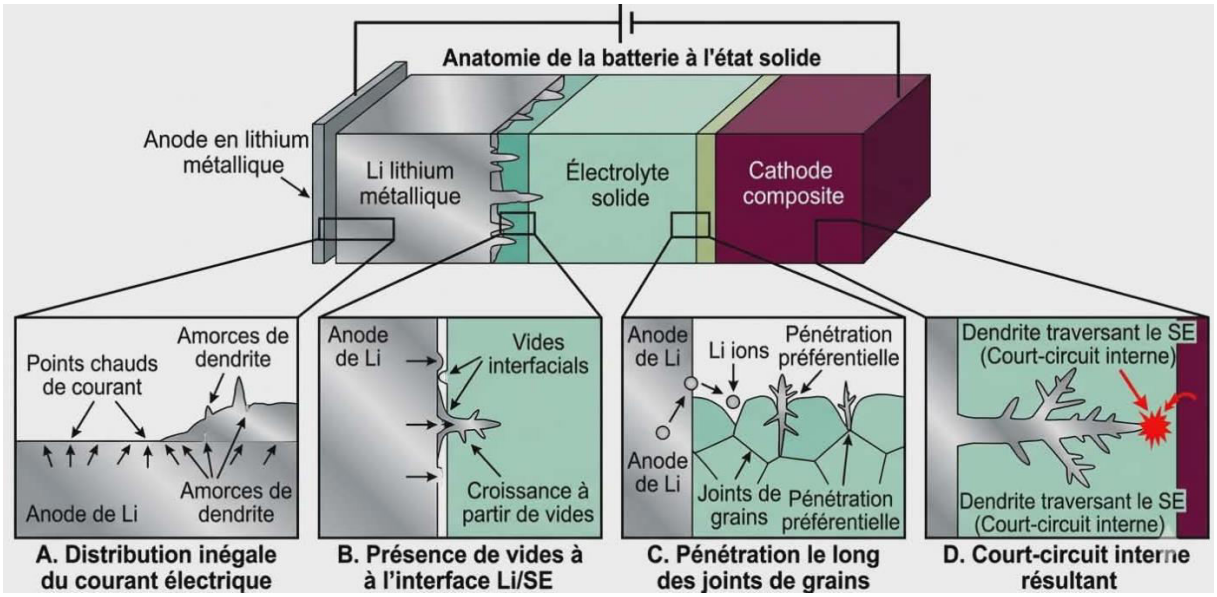


Fig. III.3 : Diffusion et développement des dendrites de lithium dans les batteries à état solide

III.5 Défis en matière de sécurité et de gestion thermique

La génération de chaleur dans les batteries à l'état solide résulte d'une combinaison de réactions électrochimiques, de phénomènes de polarisation et de résistances internes parasites, comme illustré à la figure III.4. L'intensité de cette chaleur influe directement sur l'autonomie et les performances de la batterie lors des cycles de charge et de décharge. La sécurité des batteries à l'état solide repose sur l'équilibre entre la production de chaleur et la capacité du système à la dissiper efficacement. [29]

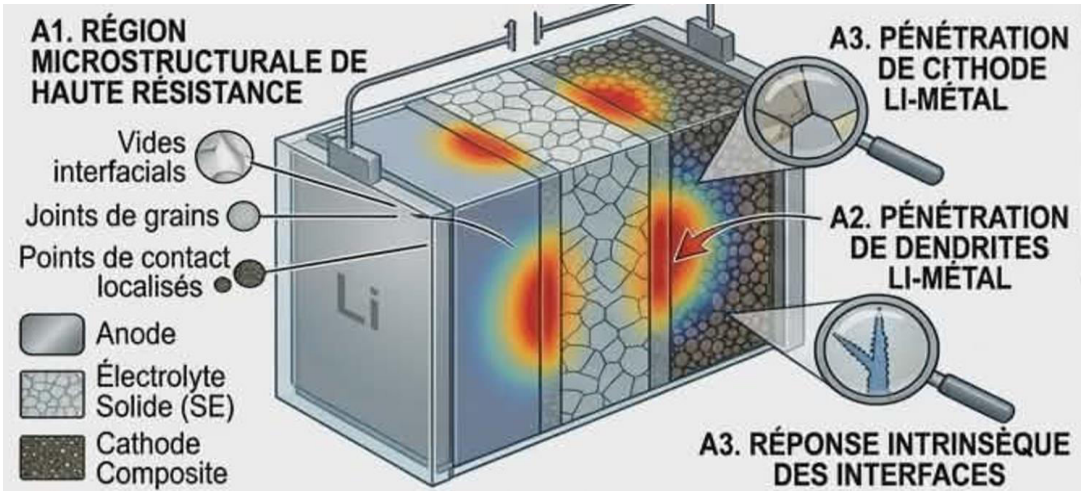


Fig. III.4 Sources d'instabilité thermique et de dégradation dans les batteries à électrolyte solide.

Par conséquent, la conception des cellules joue un rôle crucial dans la sécurité des batteries, car elle contrôle la génération, l'accumulation et la dissipation de chaleur au sein de la cellule, ainsi que l'efficacité de la dissipation thermique vers l'environnement. Il est important de noter que l'emballement thermique des batteries à l'état solide peut survenir en raison de diverses conditions de sollicitation excessive, notamment des contraintes mécaniques, électriques et thermiques voire la figure III.5. En conséquence, le développement de stratégies d'atténuation ciblées pour faire face à ces scénarios de sollicitation externe est essentiel pour améliorer la sécurité des batteries à l'état solide. [19].

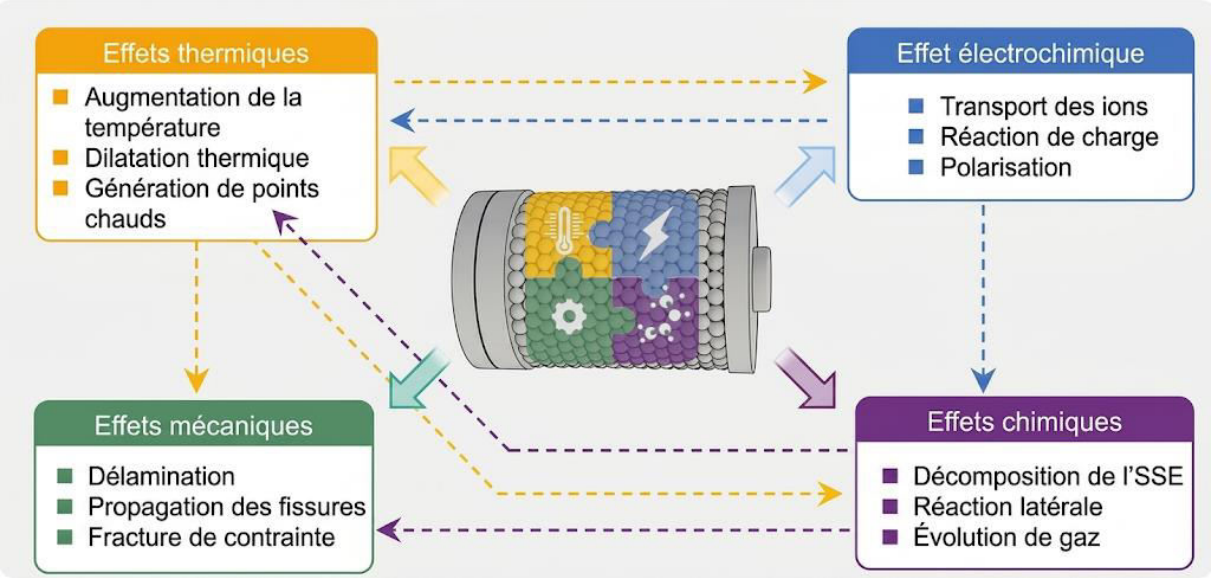


Fig. III.5 Raisons de l'emballement thermique des batteries à état solide [30].

Malgré le fort chevauchement et l'imbrication des contraintes thermiques, mécaniques et électriques, la principale cause du phénomène d'emballement thermique dans les batteries est due à : la réponse thermique intrinsèque des matériaux et des interfaces, la génération soudaine et inattendue de chaleur et l'incapacité à contrôler son accumulation. [30].

III.6. Coût et évolutivité

L'équilibre entre les performances électrochimiques et les contraintes économiques constitue l'un des principaux défis freinant la commercialisation à grande échelle des batteries à l'état solide. Les procédés actuels de fabrication des électrolytes solides et des électrodes demeurent complexes, énergivores et coûteux, en raison de la nécessité d'utiliser des

matériaux de haute pureté, des équipements spécialisés ainsi que des conditions de synthèse rigoureusement contrôlées, ce qui accroît considérablement les coûts de production [32].

Par ailleurs, l'amélioration des contacts interfaciaux entre les différentes couches de la cellule, indispensable pour garantir une conductivité ionique élevée, une stabilité mécanique durable et une longue durée de vie, requiert plusieurs étapes de traitement et d'optimisation technologique, augmentant davantage les coûts de fabrication et les difficultés de commercialisation [33]

Afin de surmonter ces limitations, ils proposent plusieurs stratégies visant à améliorer l'évolutivité industrielle, notamment l'optimisation des procédés de synthèse à l'état solide, la réduction de la consommation énergétique, l'adoption d'électrodes sèches sans solvants, l'utilisation d'environnements de fabrication à faible humidité plutôt que de coûteuses atmosphères inertes, ainsi que l'exploitation des infrastructures existantes de production des batteries lithium-ion. Les auteurs insistent également sur la nécessité de renforcer les collaborations entre universités, laboratoires nationaux et industriels afin d'accélérer le transfert technologique et la transition vers une production à grande échelle [34].

III.7. Applications et perspectives des grandes entreprises

Les batteries à l'état solide se Longtemps limitées aux laboratoires de recherche, elles entrent progressivement dans une phase de pré-industrialisation puis de production en série, portée par les investissements croissants des grands fabricants de batteries et des constructeurs automobiles. L'annonce par les principaux fabricants de batteries et les constructeurs automobiles du calendrier de production en série des batteries à électrolyte solide a clarifié la situation et le secteur a connu un essor considérable.

L'un des exemples les plus emblématiques de l'application réelle des batteries à l'état solide 150 kWh développée par la société chinoise WeLion New Energy et intégrée au véhicule électrique NIO ET7. Cette technologie représente une étape importante dans la transition des batteries à l'état solide du laboratoire vers une utilisation commerciale réelle. La batterie repose sur un électrolyte hybride composé principalement d'un polymère gélifié à forte teneur solide (environ 95 %), complété par une faible quantité d'électrolyte liquide afin d'améliorer la conductivité ionique et de réduire la résistance interfaciale entre les électrodes et l'électrolyte. Elle utilise également une anode composite silicium-carbone (Si-C) à haute

capacité ainsi qu'une cathode riche en nickel de type NMC à haute densité énergétique voire la figure III.6

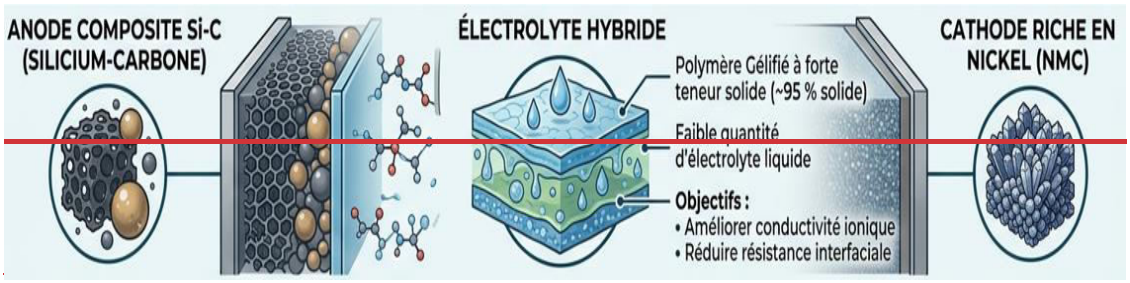


Fig. III.6 Batterie à état solide produite par l'entreprise NIO

Grâce à cette architecture avancée, la densité énergétique de la cellule atteint environ 360 Wh/kg, soit une valeur nettement supérieure à celle des batteries lithium-ion conventionnelles. Les performances réelles ont été démontrées lors d'un essai routier effectué par le président-directeur général de NIO à bord d'une NIO ET7 équipée de cette batterie, au cours duquel le véhicule a parcouru 1 044 km avec une seule charge tout en conservant environ 7 % d'énergie résiduelle voire la figure III.7 Ce résultat constitue l'une des démonstrations les plus convaincantes du potentiel des batteries à électrolyte solide pour accroître l'autonomie des véhicules électriques.



Fig. III. 7 Batterie à de la société chinoise WeLion New Energy, intégrée à la voiture électrique NIO ET7

Pour surmonter cet obstacle économique, NIO a adopté un modèle innovant de « Battery as a Service » (BaaS), dans lequel la batterie est mise à disposition via un réseau de stations d'échange rapide plutôt que vendue directement avec le véhicule.

Les feuilles de route publiées par les principaux fabricants de batteries et l'industrie automobile mondiale montrent que la technologie des batteries à électrolyte solide s'intègre progressivement dans la production industrielle de pointe. Les échéanciers publiés indiquent que la période 2027-2030 sera cruciale pour la commercialisation à grande échelle de ces batteries. De fait, plusieurs entreprises, dont CATL, BYD, Toyota, Nissan, Samsung SDI, Hyundai, SAIC et GAC, prévoient de lancer leurs premiers lots de production en série ou d'atteindre une capacité de production industrielle significative durant cette période.

III.7. Conclusion

Les difficultés de fabrication, la stabilité des interfaces, la croissance des dendrites de lithium, la gestion thermique ainsi que les coûts de production élevés constituent les principaux obstacles à leur commercialisation. Néanmoins, les progrès récents dans le développement de nouveaux matériaux, l'ingénierie des interfaces, les procédés de fabrication avancés et l'automatisation industrielle ouvrent des perspectives prometteuses pour surmonter ces limitations.

Par ailleurs, les investissements massifs réalisés par les principaux fabricants de batteries et les constructeurs automobiles témoignent de l'intérêt stratégique porté à cette technologie. Les feuilles de route industrielles indiquent que la période 2027-2030 pourrait marquer le début d'une commercialisation à grande échelle des batteries à l'état solide.

Ainsi, l'avenir de cette technologie dépendra de la convergence entre l'innovation scientifique, l'optimisation des procédés industriels et la coopération étroite entre les universités, les centres de recherche et l'industrie. La résolution de ces défis permettra aux batteries à l'état solide de s'imposer comme une solution de référence pour les systèmes de stockage d'énergie du futur.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude sur les batteries à l'état solide démontre clairement le potentiel de cette technologie pour répondre à la demande croissante en matière de stockage électrochimique de l'énergie. Les travaux présentés dans ce mémoire mettent en lumière les principes de fonctionnement fondamentaux de ces batteries, les matériaux qui les composent et leurs avantages par rapport aux batteries lithium-ion.

L'analyse des différentes familles d'électrolytes solides a montré que chaque catégorie possède des caractéristiques spécifiques. Les électrolytes oxydes se distinguent par leur excellente stabilité chimique et thermique, les sulfures par leur conductivité ionique élevée, les polymères par leur flexibilité et leur facilité de mise en œuvre, tandis que les halogénures constituent une nouvelle génération de matériaux particulièrement prometteurs. Le choix de l'électrolyte demeure néanmoins un compromis complexe entre performances électrochimiques, stabilité mécanique, coût et facilité de fabrication.

Une comparaison entre les batteries lithium-ion et les batteries à électrolyte solide a confirmé que ces dernières présentent des performances supérieures en termes de densité énergétique, de sécurité intrinsèque et de durée de vie. Toutefois, les batteries lithium-ion conservent un avantage significatif grâce à leur consensus industriel, leur coût relativement faible et leurs procédés de fabrication.

Les défis technologiques analysés dans ce mémoire montrent que plusieurs verrous scientifiques restent à surmonter avant une commercialisation massive des batteries à état solide. Parmi les plus importants figurent la stabilité des interfaces électrode-électrolyte, la formation des dendrites de lithium, la maîtrise des phénomènes thermiques, la densification des matériaux ainsi que le développement de procédés de fabrication économiquement viables à grande échelle.

Par ailleurs, les considérations environnementales et économiques démontrent que le succès futur de cette technologie dépendra également de la disponibilité des matières premières, de l'amélioration des procédés de recyclage et de la réduction des coûts de production. Les progrès réalisés dans ces domaines seront déterminants pour assurer une adoption industrielle

En perspective, les efforts de recherche actuels s'orientent vers le développement de nouveaux électrolytes à haute conductivité ionique, l'ingénierie avancée des interfaces, l'optimisation des procédés de fabrication et l'intégration de méthodes de modélisation multi-échelle permettant d'accélérer la conception de matériaux innovants.

Ces avancées pourraient permettre aux batteries à état solide de devenir, dans les prochaines années, une technologie de référence pour les véhicules électriques, le stockage stationnaire des énergies renouvelables et les applications électroniques de haute performance.

Par conséquent, nous concluons que le succès des batteries à l'état solide repose avant tout sur les progrès scientifiques et technologiques visant à développer des procédés de fabrication économiquement viables et des stratégies de recyclage durables, conformément aux principes de l'économie circulaire.

Dans ce contexte, l'amélioration des matériaux, l'utilisation de ressources plus abondantes et géographiquement réparties, ainsi que le développement de méthodes de production à grande échelle sont essentiels pour réduire les coûts de fabrication. Le franchissement de ces obstacles techniques et économiques permettra aux batteries à l'état solide d'acquérir une plus grande compétitivité industrielle et d'ouvrir la voie à de nouvelles générations de systèmes de stockage d'énergie offrant des performances supérieures en termes de sécurité, de densité énergétique et de durabilité.

Références

Bibliographies

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A. Joshi, D. K. Mishra, R. Singh, J. Zhang, and Y. Ding, "A comprehensive review of solid-state batteries," *Applied Energy*, vol. 386, p. 125546, 2025.

[2] A. Mauger, C. M. Julien, A. Paolella, M. Armand, and K. Zaghib, "Building Better Batteries in the Solid State: A Review," *Materials*, vol. 12, no. 23, p. 3892, 2019.

[3] A. Machín, C. Morant, and F. Márquez, "Advancements and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations," *Batteries*, vol. 10, no. 1, p. 29, 2024..

[4] S. Cangaz, F. Hippauf, F. S. Reuter, S. Doerfler, T. Abendroth, H. Althues, and S. Kaskel, "Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 38, p. 2001320, 2020.

[5] L. Liu, J. Kang, Z. Hu, M. Niu, J. Wang, Z. Qi, Z. Zheng, Y. Liu, C. Jia, X. Ren, T. Yang, S. Xu, T. Wu, Y. Liu, D. Wang, S. Yuan, X. Wei, and Y. Liu, "Recent Advances in NASICON-Type Electrolytes for Solid-State Metal Batteries," *International Journal of Energy Research*, 2025.

[6] M. M. Raju, F. Altayran, M. Johnson, D. Wang, and Q. Zhang, "Crystal Structure and Preparation of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) Solid-State Electrolyte and Doping Impacts on the Conductivity: An Overview," *Electrochem*, vol. 2, no. 3, pp. 390–414, 2021.

[7] Y.-C. Deng, Z.-C. You, G.-Z. Lin, G. Tang, J.-H. Wu, Z.-M. Zhou, X.-C. Zhuang, L.-X. Yang, Z.-J. Zhang, Z.-Y. Wen, X.-Y. Yao, C.-H. Wang, Q. Zhou, G.-L. Cui, P. He, H. Li, and X.-P. Ai, "Strategies for Obtaining High-Performance Li-Ion Solid-State Electrolytes for Solid-State Batteries," *Journal of Electrochemistry*, vol. 31, no. 10, Art. no. 2516002, 2025.

[8] C. Wang, J. Liang, J. T. Kim, X. Sun, *et al.*, "Prospects of Halide-Based All-Solid-State Batteries: From Material Design to Practical Application," *Science Advances*, vol. 8, no. 36, p. eadc9516, 2022.

[9] B. B. Gicha, L. T. Tufa, N. Nwaji, X. Hu, and J. Lee, "Advances in All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries for Commercialization," *Nano-Micro Letters*, vol. 16, p. 172, 2024.

[10] D. H. S. Tan, A. Banerjee, Z. Deng, E. A. Wu, H. Nguyen, J.-M. Doux, X. Wang, J.-H. Cheng, S. P. Ong, Y. S. Meng, and Z. Chen, "Enabling Thin and Flexible Solid-State Composite Electrolytes by the Scalable Solution Process," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 9, pp. 6542–6550, 2019.

[11] E. A. Il'ina and E. G. Kalinina, "From Bulk to Thin-Film Electrolytes in All-Solid-State Batteries: Challenges and Opportunities," *Russian Chemical Reviews*, vol. 94, no. 12, 2025.

[12] Y. Cao, X. Meng, and J. W. Elam, "Atomic Layer Deposition of Li_xAl_yS Solid-State Electrolytes for Stabilizing Lithium-Metal Anodes," *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 9, pp. 1–7, 2016.

[13] T. H. Dolla, S. O. Ajayi, L. L. Sikeyi, M. K. Mathe, and N. Palaniyandy, "Advances in Solid-State Batteries Fabrication Strategies for Their Manufacture," *Journal of Energy Storage*, vol. 106, p. 114737, 2025.

[14] T. K. Schwietert, *Understanding Solid-State Batteries: The Route to Stability*. Delft, The Netherlands: Delft University of Technology, 2022.

[15] P. Perrenot, *Visualisation and Quantification of Microstructural Evolution in All Solid-State Batteries*, Ph.D. dissertation, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France, 2024.

[16] K. Arslan, K. B. Dermenci, J. Van Mierlo, and M. Berecibar, "Current and Future Trends in Lithium-Ion Battery Electrode Production Machinery: A Comprehensive Review," *Applied Energy*, vol. 402, p. 126968, 2026.

[17] M. Ghalkhani and S. Habibi, "Review of the Li-Ion Battery, Thermal Management, and AI-Based Battery Management System for EV Application," *Energies*, vol. 16, no. 1, p. 185, 2023.

[18] J. Charbonnel, *Safety Comparison of Liquid-Electrolyte and All-Solid-State Li-Ion Batteries: Role of the Different Materials Involved in the Mechanisms of Thermal Runaway*, Ph.D. dissertation, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France, 2024.

[19] S. Liang, Y. Heng, and C. Wang, "Thermal Stability and Safety Challenges of All-Solid-State Batteries," *Energy Z*, vol. 2, Art. no. 200006, 2026.

[20] A. Alkhalidi, M. K. Khawaja, and S. M. Ismail, "Solid-State Batteries, Their Future in the Energy Storage and Electric Vehicles Market," *Science Talks*, vol. 100382, 2024.

[21] A. Machín, M. C. Cotto, F. Díaz, J. Duconge, C. Morant, and F. Márquez, "Environmental Aspects and Recycling of Solid-State Batteries: A Comprehensive Review," *Batteries*, vol. 10, no. 7, p. 255, 2024.

[22] T. Sebbagh, T. A. Manfo, and M. E. Şahin, "Advances in Battery Technologies for Next-Generation Energy Storage Systems," *Electronics*, vol. 15, p. 690, 2026.

[23] J. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, and R. Serna-Guerrero, "Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends," *ACS Energy Letters*, vol. 7, pp. 712–719, 2022.

[24] K. Ajith, P. C. Selvin, K. P. Abhilash, N. Palaniyandy, P. A. Helen, and G. Somasundhara, "Recycling of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries," in *Solid State Batteries*, N. Palaniyandy*et al*., Eds. Cham, Switzerland: Springer, 2022, ch. 9.,

[25] C. Singer, J. Schnell, and G. Reinhart, "Scalable Processing Routes for the Production of All-Solid-State Batteries—Modeling Interdependencies of Product and Process," *Energy Technology*, vol. 9, Art. no. 2000665, 2020.

[26] D. Cheng, K. Tran, S. Rao, Z. Wang, R. van der Linde, S. Pirzada, H. Yang, A. Yan, A. Kamath, and Y. S. Meng, "Manufacturing Scale-Up of Anodeless Solid-State Lithium Thin-Film Batteries for High Volumetric Energy Density Applications," *ACS Energy Letters*, vol. 8, pp. 4768–4774, 2023.

[27] R. Shah, V. Mittal, and A. M. Precilla, "Challenges and Advancements in All-Solid-State Battery Technology for Electric Vehicles," *J*, vol. 7, pp. 204–217, 2024. ;

[28] Y. Xiao, Y. Wang, G. Ceder, S.-H. Bo, J. C. Kim, and L. J. Miara, "Understanding Interface Stability in Solid-State Batteries," *Nature Reviews Materials*, vol. 5, pp. 105–126, 2020.

[29] G. Cui, "Reasonable Design of High-Energy-Density Solid-State Lithium-Metal Batteries," *Matter*, vol. 2, no. 4, pp. 805–815, 2020.

[30] Tan, D. H. S., Meng, Y. S., &Jang, J. (2022). Scaling up high-energy-density sulfidic solid-state batteries: A lab-to-pilot perspective. *Joule*, 6(8), 1721–1735.),

[31] Jose, S.A.; Gallant, A.; Gomez, P.L.; Jaggers, Z.; Johansson, E.; LaPierre, Z.; Menezes, P.L. Solid-State Lithium Batteries: Advances, Challenges, and Future Perspectives. *Batteries***2025**, *11*, 90.

[32] Tan, D. H. S., Meng, Y. S., &Jang, J. (2022). Scaling up high-energy-density sulfidic solid-state batteries: A lab-to-pilot perspective. *Joule*, 6(8), 1721–1735.),

[33] Jose, S.A.; Gallant, A.; Gomez, P.L.; Jaggers, Z.; Johansson, E.; LaPierre, Z.; Menezes, P.L. Solid-State Lithium Batteries: Advances, Challenges, and Future Perspectives. *Batteries*2025, *11*, 90.

[34]. Tan, D.H.S., Meng, Y.S., & Jang, J., *Scaling up High-Energy-Density Sulfidic Solid-State Batteries: A Lab-to-Pilot Perspective*, *Joule*, 2022. DOI: 10.1016/j.joule.2022.07.002.