

## À la découverte des matériaux d'électrode positive de batteries Na-ion

**Résumé** La recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries Na-ion est en plein essor depuis quelques années, les matériaux les plus étudiés et les plus prometteurs appartenant aux familles des oxydes lamellaires et des composés polyanioniques. Cet article illustre à travers quelques exemples comment, en jouant sur la composition et la structure de ces matériaux, leurs propriétés peuvent être modulées afin d'optimiser le potentiel, la capacité réversible et les mécanismes mis en jeu lors du cyclage de la batterie.

**Mots-clés** Batteries Na-ion, matériaux d'électrode positive, oxydes lamellaires sodés, phosphates de vanadium sodés.

**Abstract** Discovering positive electrode materials for Na-ion batteries

The development of positive electrode materials for Na-ion batteries has experienced a rapid growth in the last few years, the most studied and promising candidates belonging to the families of layered oxides and polyanionic compounds. This article highlights through a few examples how playing with the composition and structure of these compounds their properties can be tailored in order to optimize the potential, the reversible capacity and the mechanisms involved upon cycling in the battery.

**Keywords** Na-ion batteries, positive electrode materials, sodium layered oxides, sodium vanadium phosphates.

### L'intuition de Jules Verne : une réalité

Jules Verne introduisait déjà les « piles au sodium » dans son roman *Vingt mille lieues sous les mers* publié en 1869 ; il les présentait comme capables d'alimenter le Nautilus lors de ses longs voyages, un sous-marin qu'il avait imaginé autonome en énergie. Il faudra néanmoins attendre les années 1970 pour que les premières batteries rechargeables au sodium et fonctionnant à température ambiante soient rapportées dans les premières publications sur les systèmes Na//Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et Na//TiS<sub>2</sub> en 1980, avec du sodium métal à l'électrode négative et un oxyde ou un sulfure de métal de transition sodé à l'électrode positive [1-2]. Ces travaux furent publiés quasi au même moment que ceux réalisés sur le système Li//LiCoO<sub>2</sub> [3], qui contribuèrent largement pour ces derniers à la commercialisation par Sony quelques années plus tard de la première batterie Li-ion graphite//LiCoO<sub>2</sub>. Lors de la charge de la batterie, des électrons sont extraits du matériau d'électrode positive, ce qui impose une désintercalation des ions alcalins pour maintenir la neutralité électrique. Ces ions traversent l'électrolyte pour se réinsérer dans le matériau d'électrode négative. Le processus inverse se produit lors de la décharge.

Les batteries Na-ion reposent sur des chimies et technologies très similaires à celles des batteries Li-ion, avec des porteurs de charge qui sont des ions Na<sup>+</sup> pour les premières et des ions Li<sup>+</sup> pour les secondes. Néanmoins, leur développement a longtemps été limité par l'impossibilité d'insérer réversiblement les ions Na<sup>+</sup> dans le graphite, à l'inverse des batteries Li-ion. Seuls des alliages de type Na-Pb ou Na-Sn, obtenus après une présodation d'une électrode négative de plomb ou d'étain, permettaient d'envisager l'assemblage de batteries Na-ion Na-Pb//Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, performantes, mais sans avenir commercial du fait de la complexité de leur mise en œuvre. Il a fallu attendre les années 2000 pour que le carbone dur, un carbone dit non graphitisable, devienne le matériau d'électrode négative de choix et permette de reconsidérer le développement de la batterie Na-ion [4].

Une question revient souvent : peut-elle supplanter la batterie Li-ion ? Le but n'est pas là, mais c'est dans sa complémentarité avec la technologie Li-ion que réside tout l'intérêt de la technologie Na-ion. En effet, la différence de potentiel souvent plus faible entre les deux matériaux d'électrode et la masse molaire (22,989 g.mol<sup>-1</sup>) plus élevée du sodium par rapport à celle du lithium (6,94 g.mol<sup>-1</sup>) sont à l'origine d'une densité d'énergie en moyenne plus faible pour les batteries Na-ion. Néanmoins, cet inconvénient est largement compensé par l'abondance naturelle du sodium, qui est le sixième élément constitutif de la croûte terrestre (~ 2,6 %) et disponible dans l'eau de mer. Au contraire, les réserves de lithium connues à ce jour sont limitées (33<sup>e</sup> élément constitutif de la croûte terrestre, < 20 ppm) et inégalement réparties, principalement en Amérique du Sud et en Australie. Cette abondance et cette disponibilité du sodium constituent des atouts majeurs de la technologie Na-ion à l'heure où le marché des véhicules électriques et hybrides et la production d'énergies renouvelables explosent, mettant une forte pression sur les ressources en lithium et motivant le développement de technologies de stockage électrochimique des énergies alternatives aux batteries Li-ion. Les premières générations de batteries Na-ion actuellement en cours de développement, notamment par la startup française Tiamat [5], ont démontré qu'elles pouvaient être compétitives avec des batteries Li-ion à faibles densités d'énergie mais présentant de bonnes performances en puissance, telles que celles utilisant le matériau LiFePO<sub>4</sub> (LFP) à l'électrode positive de la batterie [6].

Nos deux laboratoires, l'ICMCB à Bordeaux et le LRCS à Amiens, tout comme d'autres laboratoires au niveau national – notamment dans le RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie) – et international sont engagés depuis de nombreuses années dans la recherche de matériaux d'électrode positive nouveaux pour répondre aux défis de la batterie Na-ion. Des oxydes lamellaires et des composés de types polyanioniques, principalement des phosphates, sont au cœur de nos recherches. Leurs propriétés (potentiel,

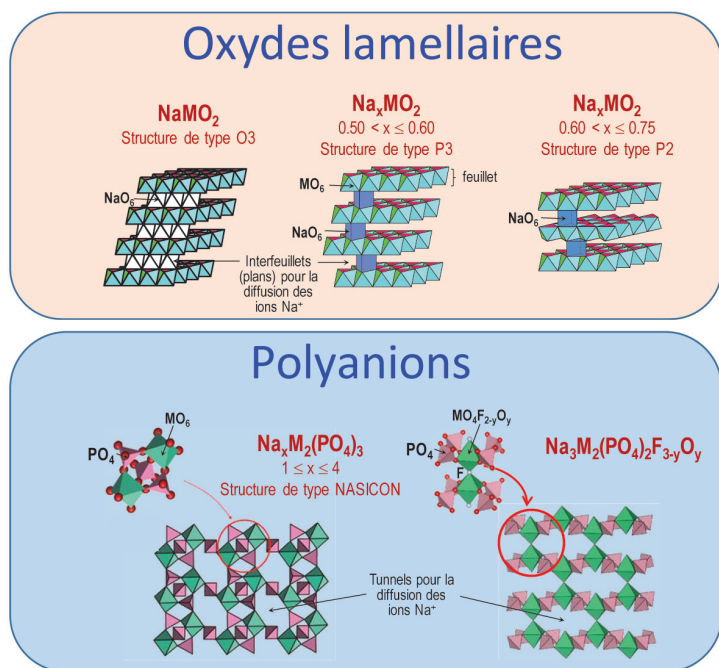


Figure 1 - Représentations structurales des différents matériaux d'électrode positive, oxydes lamellaires et polyanions.

réversibilité, rapidité de charge et de décharge, etc.) peuvent être modulées en jouant sur leur composition et leur structure, et sont donc un véritable terrain de jeu pour les cristallographistes que nous sommes. Comme illustré sur la *figure 1*, les structures cristallines de ces composés varient significativement selon : la nature des anions, qui sont des oxygènes pour les oxydes lamellaires ou des groupements phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) pour les composés de type NASICON ou de type  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ; la structure, qui est lamellaire pour les composés  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  (de type P2, P3 ou O3 [7]) ou tridimensionnelle pour les composés  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  ou  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ; ou encore la dimension des chemins de diffusion pour les ions  $\text{Na}^+$ , qui est 2D pour  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  et  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  et 3D pour  $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ . Il est tout à fait légitime de se demander si une ou plusieurs chimies parviendront à s'imposer pour répondre aux besoins des applications visées, exigeantes en termes de densité d'énergie et de puissance, de durée de vie, de coût et de durabilité.

Dans la suite de cet article, au travers de quelques exemples représentatifs des travaux menés actuellement dans nos laboratoires, nous illustrons comment une approche de chimiste du solide permet de proposer des composés nouveaux et d'identifier des mécanismes originaux afin de développer des matériaux optimisés pour répondre aux besoins de l'application, ici la batterie Na-ion. Il faut remarquer que l'étude des matériaux d'électrode est faite avec des batteries ayant une électrode négative en sodium, qui sert aussi d'électrode de référence et permet ainsi d'étudier spécifiquement le matériau d'électrode positive considéré. Les études en batteries complètes Na-ion, c'est-à-dire en remplaçant le sodium métal par une négative de type carbone dur, sont réalisées dans un second temps.

### Les oxydes lamellaires $\text{Na}_x\text{MO}_2$

Les oxydes lamellaires au sodium sont connus depuis les années 1930 avec la découverte de la phase  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  en 1933 par M.S. Goldsztaub [8]. Cette structure dérive de la structure

$\text{NaCl}$  (empilement des couches oxygénées de type ABCA...) dans laquelle les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Fe}^{3+}$  s'ordonnent dans les sites octaédriques, du fait de la différence de leurs rayons ioniques. La structure peut alors être décrite par une succession de feuillets  $(\text{FeO}_2)_n$ , formés d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  reliés entre eux par des arêtes communes, entre lesquels s'insèrent les ions  $\text{Na}^+$ . Il est aussi possible de synthétiser des phases lamellaires déviant de la stœchiométrie  $\text{NaMO}_2$  pour atteindre des compositions de type  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ , où  $x$  est compris entre 0,50 et 0,75. L'empilement des couches oxygénées n'est alors plus de type ABCA... mais il peut être de type AABBCA... ou AABBA... et le polyèdre de coordination pour les ions sodium n'est plus un octaèdre (O) mais un site prismatique à base triangulaire (P), ainsi que le montre la *figure 1*.

Les premières batteries fonctionnant avec ces oxydes lamellaires comme matériaux d'électrode positive dans une batterie au sodium ont été élaborées à Bordeaux au début des années 1980 [1]. Les recherches sur ces matériaux, qui ont été abandonnées pendant de nombreuses années au profit de celles portant sur leurs homologues au lithium, ont connu récemment un regain d'intérêt. De nombreux systèmes de type  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ont alors été étudiés [9].

### Les phénomènes d'ordre

Comparativement à leurs homologues au lithium qui ne présentent que le type structural O3, étant donné la petite taille des ions  $\text{Li}^+$ , la chimie des phases  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  est beaucoup plus riche, notamment lors de la désintercalation et l'intercalation électrochimique du sodium. Des transitions structurales entre les types O3 et P3 décrits à la *figure 1* peuvent se produire par glissement de feuillets. Ne nécessitant pas de ruptures de liaisons au sein des feuillets  $\text{MO}_2$ , elles ont lieu à température ambiante avec le taux de sodium qui évolue lors du cyclage de la batterie. De plus, lors de la (dés)intercalation électrochimique, les ions alcalins ont tendance à s'ordonner au sein des espaces interfeuillets pour diminuer leurs répulsions électrostatiques. Ceci provoque sur les courbes électrochimiques des sauts de potentiel séparés par des domaines le plus souvent biphasés. Ces sauts, beaucoup plus nombreux pour les phases au sodium que pour leurs homologues au lithium, résultent de la plus forte tendance à l'ordre des ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{Li}^+$ .

Cette forte tendance à la mise en ordre des ions  $\text{Na}^+$  par rapport aux ions  $\text{Li}^+$  provient de la différence de rayons ioniques entre les deux ions ( $r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Li}^+} = 0,76 \text{ \AA}$ ). À titre d'exemple, alors que le volume occupé par l'ion alcalin augmente de plus d'un facteur 2 lors de la substitution du lithium par le sodium dans les systèmes  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , le volume moyen des sites octaédriques ou prismatiques disponibles pour les ions alcalins augmente de façon plus modérée. Par conséquent, les ions sodium ont tendance à se mettre en ordre et ainsi à maximiser les distances avec les ions sodium voisins. Ces mises en ordre rendent les structures particulièrement stables pour les compositions  $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$ ,  $\text{Na}_{1/2}\text{MO}_2$  et  $\text{Na}_{1/3}\text{MO}_2$ . Elles ont été observées tout d'abord dans le système  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , puis dans de nombreux systèmes où M était un élément 3d ou 4d, comme cela a été montré dans l'article de C. Delmas (voir p. 9).

### Un cas particulier : le système $\text{Na}_x\text{VO}_2$

Outre ces mises en ordre des ions sodium, certains métaux de transition, de configuration électronique  $d^1$ ,  $d^2$  et  $d^3$  présentant des orbitales  $t_{2g}$  partiellement occupées comme le

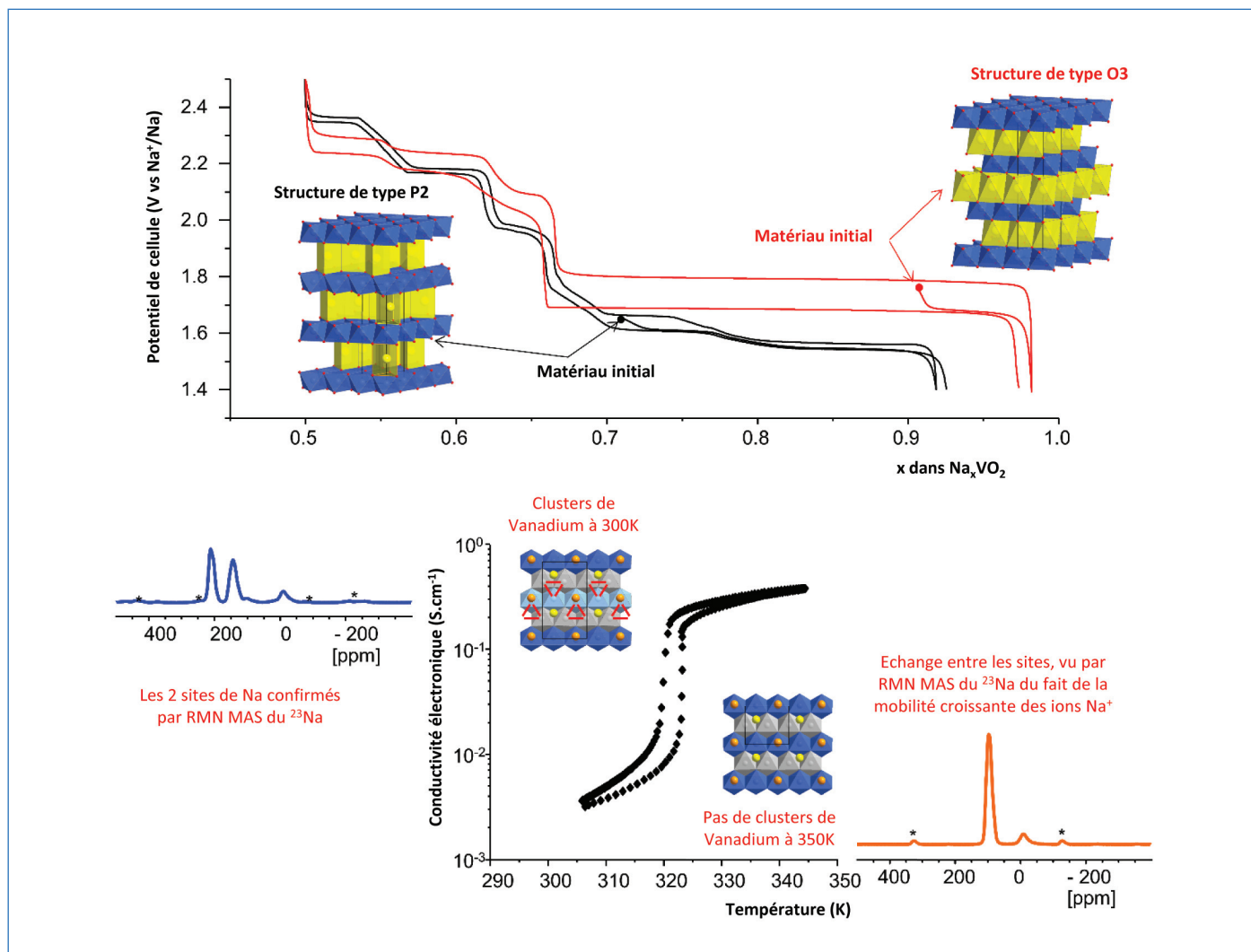


Figure 2 - En haut : courbes de cyclage galvanostatiques de batteries Na/électrolyte liquide/Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> de deux types structuraux différents (O3 en rouge, P2 en noir) dans la gamme de potentiels 1,4-2,5 V vs Na<sup>+</sup>/Na. En bas : variation thermique de la conductivité électronique du composé P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> et spectres <sup>23</sup>Na MAS RMN enregistrés pour ce matériau à 300 K et 350 K.

vanadium ou le molybdène, ont tendance à former des liaisons métal-métal covalentes M-M au sein des feuillets (MO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. La formation de ces liaisons, qui apparaissent et disparaissent à température ambiante dans les oxydes lamellaires au sodium en fonction du rapport de concentrations M<sup>3+</sup>/M<sup>4+</sup> lors de la désintercalation et de l'intercalation électrochimique du sodium, joue un rôle significatif sur le comportement électrochimique au sein de la batterie. La figure 2 montre les courbes de cyclage des batteries Na//Na<sub>x</sub>VO<sub>2</sub> obtenues à partir des phases O3-NaVO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>0,72</sub>VO<sub>2</sub>. Dans les deux cas, des sauts de potentiel sont observés pour des taux de sodium particuliers : 2/3, 5/8, et 1/2, qui correspondent à des ordres spécifiques Na<sup>+</sup>/lacunes [10]. La caractérisation structurale confirme l'ordre des ions Na<sup>+</sup>, mais aussi la formation de trimères de vanadium qui disparaissent à 350 K alors que l'ordre des ions sodium subsiste. Les mesures de conductivité électronique montrent une forte croissance (deux ordres de grandeur) à la température de transition résultant de la délocalisation électronique. À température ambiante, la RMN MAS du <sup>23</sup>Na montre la présence de deux sites occupés par le sodium, à l'échelle de temps de la RMN [11]. Au-delà de la température de transition, un seul signal moyen est observé, dû à un échange rapide entre les deux sites. Ce résultat montre que la diffusion ionique est limitée par la distribution des puits de potentiel imposée par la formation des trimères.

Bien que les transitions structurales liées à la formation des phases ordonnées ou de clusters de métaux de transition soient parfaitement réversibles, elles induisent des contraintes locales qui peuvent provoquer des modifications de texture susceptibles d'accroître la résistance électronique et ionique, et *in fine* de limiter la durée de vie des batteries.

### Les oxydes lamellaires à multi-éléments

Une approche de chimiste du solide consiste à utiliser des matériaux contenant plusieurs éléments dans les feuillets MO<sub>2</sub> afin d'y créer un désordre atomique (rayons ioniques et distribution des états d'oxydation) qui empêche l'ordre Na<sup>+</sup>/lacune de s'établir, ainsi que la formation de liaisons métal-métal au sein des feuillets. C'est ainsi que de nombreuses études ont porté sur des matériaux de formule générale Na<sub>x</sub>(Co,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Ni,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Fe,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub>, Na<sub>x</sub>(Ni,Fe,Mn)O<sub>2</sub>, etc. Parmi ceux-ci, le système Na<sub>x</sub>(Fe,Mn)O<sub>2</sub> semblait tout particulièrement intéressant du fait de la disponibilité des métaux de transition. Comme le montre la figure 3, la courbe de cyclage électrochimique obtenue à partir de la phase P2-Na<sub>0,67</sub>(Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub> montre une évolution continue du potentiel, sans transition de phase liée à des phénomènes d'ordres [12]. Le couple Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> est mis en jeu aux potentiels les plus bas, comme le montre la spectrométrie

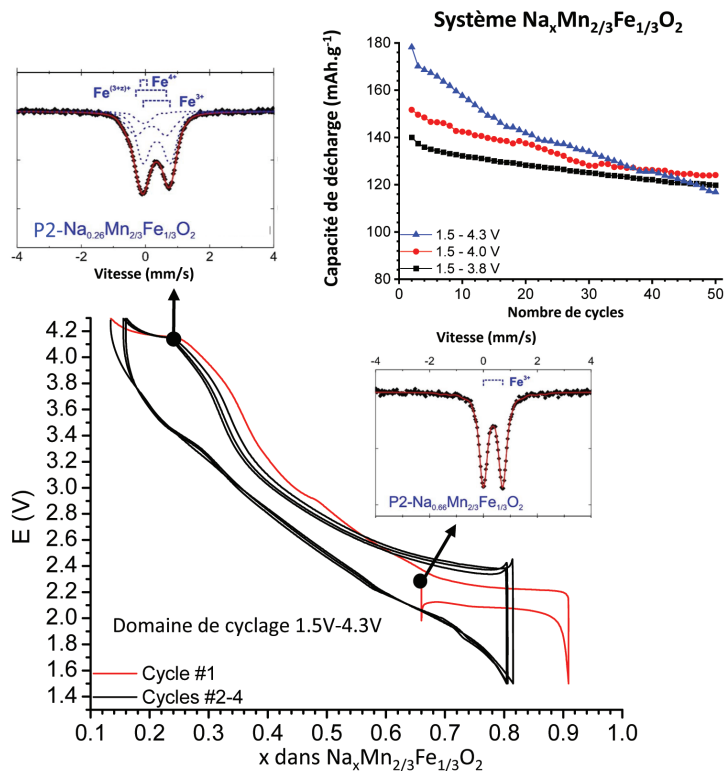


Figure 3 - En bas : courbes de cyclage galvanostatiques d'une batterie Na/électrolyte liquide/P2- $\text{Na}_x\text{Mn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$  dans la gamme de potentiels 1,5-4,3 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  et spectres Mössbauer des phases de composition  $x = 0,66$  et  $x = 0,26$  indiquant l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{4+}$  lors de la charge dans cette gamme de compositions. En haut à droite : évolution de la capacité en fonction de la gamme de potentiels utilisée pour les cyclages électrochimiques.

Mössbauer, le couple  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$  en fin de charge. La tenue en capacité est limitée lorsque le cyclage est réalisé dans une large gamme de potentiels (1,5-4,3 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ). En effet, des transitions de phases sont observées à haut potentiel ; elles sont associées à des glissements de feuillets qui induisent de fortes variations de volume du matériau actif. Ces transitions de phase sont réversibles à des régimes de cyclage modérés, mais sont à l'origine de contraintes texturales qui nuisent à la cyclabilité à long terme. Une limitation du domaine de potentiel permet de stabiliser la capacité réversible, mais celle-ci se fait au détriment de sa valeur (120-140 mAh/g, insert de la figure 3).

Malgré la possibilité théorique d'échanger un ion  $\text{Na}^+$  par métal de transition dans ces systèmes  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  et d'atteindre ainsi de fortes densités d'énergie, seules les phases initiales synthétisées à haute température sont thermodynamiquement stables. L'intégration de ces systèmes dans des batteries consiste donc à trouver le meilleur compromis pour : stabiliser les matériaux obtenus en fin de charge, en supprimant les glissements de feuillets et la possible migration des ions de métaux de transition dans l'espace interfeuillelet ; minimiser les réactions de dégradation de l'électrolyte à haut potentiel ; optimiser les bonnes performances électrochimiques. Ces instabilités redox et structurales ne sont pas l'apanage des oxydes lamellaires, comme nous allons le montrer plus loin, notamment dès que plus d'un ion  $\text{Na}^+$  est échangé par vanadium dans les matériaux polyanioniques de type  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

### Les matériaux de type NASICON $\text{Na}_x\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$

Les matériaux de type NASICON (« Na super ionic conductor ») constituent une famille importante de composés

polyanioniques aux propriétés fort intéressantes. L'attractivité de ces matériaux réside à la fois dans leur grande stabilité structurale, mais également dans le fait qu'ils peuvent servir : soit d'électrolytes solides présentant d'excellentes conductivités ioniques (environ  $6,10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante), comme identifié très tôt par Goodenough *et al.* [13] avec en particulier le composé  $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ , soit de matériaux d'électrodes pour les batteries Na-ion, aussi bien à la négative avec l'insertion de  $\text{Na}^+$ , notamment dans  $\text{NaTi}^{4+}_2(\text{PO}_4)_3$ , qu'à la positive avec l'extraction de  $\text{Na}^+$ , par exemple de  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$ .

### Une structure tridimensionnelle aux multiples substitutions possibles

La structure NASICON, de formule générale  $\text{A}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$ , peut être décrite comme une structure tridimensionnelle constituée d'octaèdres  $\text{MO}_6$  et de tétraèdres  $\text{XO}_4$  reliés entre eux par le partage de sommets, formant ainsi des lanternes «  $\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$  » (figure 1). Cette structure offre aux cristallographes l'opportunité de « jouer » avec de nombreux paramètres afin d'en modifier les propriétés, notamment le potentiel d'insertion et d'extraction des ions  $\text{Na}^+$  ainsi que la capacité réversible (figure 4a) :

- Le grand nombre d'ions alcalins  $\text{A}^+$  (entre 0 et 4 pour les composés au sodium) et 5 (pour les composés au lithium) accommodables dans la charpente NASICON permet de moduler le rapport « nombre de cations/nombre de lacunes » influençant grandement la conduction ionique.

- La nature des métaux M et M' occupant le centre des octaèdres  $(\text{M},\text{M}')\text{O}_6$  peut également être modifiée. Ceci conduit à un large éventail de cations et de degrés d'oxydation disponibles, les plus courants étant  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ . Ces métaux sont spectateurs ou centres redox, et peuvent pour ces derniers être réduits ou oxydés par l'insertion ou l'extraction d'ions  $\text{Na}^+(\text{Li}^+)$ .

- Enfin, la nature chimique des tétraèdres  $\text{XO}_4$  (polyanions :  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ) peut également être variée. Celle-ci influence grandement le potentiel des couples redox mis en jeu (par effet inductif) ainsi que le volume de la charpente NASICON, et donc celui de l'espace interstitiel dans lequel se déplacent les ions alcalins. Ainsi, les ions  $\text{Na}^+$  présents dans la structure (notés Na(1) et Na(2)) peuvent se voir dotés d'une grande mobilité entre les « unités lanternes » (figure 4b). Les composés  $\text{Nb}^{5+}\text{Ti}^{4+}(\text{PO}_4)_3$ ,

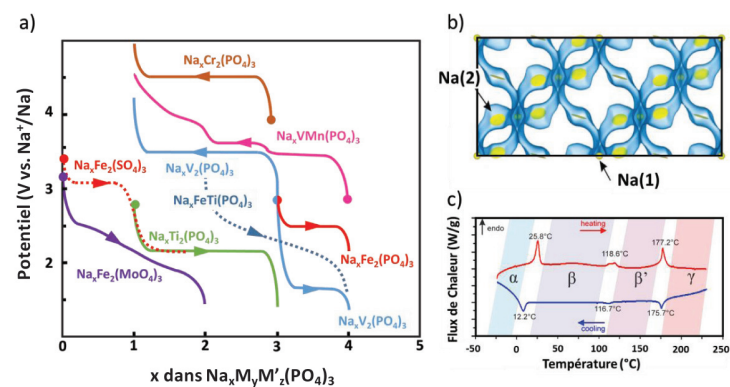


Figure 4 - a) Courbes potentiel-composition des principaux matériaux d'électrode présentant une structure NASICON. b) Modélisation par la méthode BVS (« bond valence sum ») des chemins de diffusion (en bleu) des atomes de sodium (sphères jaunes) dans les électrolytes solides de type NASICON. c) Courbe calorimétrique différentielle (DSC) en fonction de la température du composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Les différents pics témoignent des diverses transitions structurales.

$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{4+}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$  ou encore  $\text{Na}_4\text{Zr}^{4+}_2(\text{SiO}_4)_3$  sont obtenus facilement sous la forme de phases pures.

### **Effet inductif et matériaux d'électrodes $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ avec un seul métal de transition**

L'histoire de l'insertion et de l'extraction réversibles des ions alcalins dans les matériaux de type NASICON remonte aux années 1980 avec les travaux pionniers de Nadiri et Delmas [14-15] suivis de ceux de Torardi *et al.* [16] sur les composés  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $(\text{Li},\text{Na})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Manthiram et Goodenough [17] avaient parallèlement introduit et démontré, dès 1987, le concept dit d'effet inductif afin d'illustrer qualitativement l'impact de la nature chimique du groupement  $\text{XO}_4$  tétraédrique sur le potentiel du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans ces matériaux. La nature plus ou moins ionique de la liaison Fe-O dépend de la covalence de la liaison antagoniste O-X dans le polyanion  $\text{XO}_4$  et va ainsi influencer grandement la valeur de potentiel associé au couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :  $\sim 2,8\text{ V vs. Li}$  pour  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $3,0\text{ V vs. Li}$  pour  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  et  $3,6\text{ V vs. Li}$  pour  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Les mêmes observations ont été faites lors de l'insertion du sodium dans  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Le composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  de structure NASICON a été identifié comme étant le matériau d'électrode positive le plus prometteur de cette famille structurale, avec une densité d'énergie de  $396\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  due à un potentiel d'extraction des ions  $\text{Na}^+$  élevé ( $3,37\text{ V vs Na}^+/\text{Na}$ ) et une grande stabilité lors de cyclages longue durée. Récemment, Chotard *et al* ont démontré que la forme stable de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  à température ambiante est monoclinique [18], du fait d'une distribution ordonnée des ions  $\text{Na}^+$  et des lacunes au sein de la charpente  $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Comme illustré en *figure 4c* par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC),  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  subit trois transitions structurales réversibles en température,  $\alpha \rightarrow \beta$  puis  $\beta \rightarrow \beta'$  et enfin  $\beta' \rightarrow \gamma$ , au cours desquelles la structure subit de subtiles modifications, notamment dans l'occupation des sites de sodium. Des observations similaires ont été rapportées pour d'autres composés NASICON, notamment  $\alpha\text{-Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [19]. D'un point de vue électrochimique, la particularité du composé  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  vient du fait que l'on peut soit extraire des ions  $\text{Na}^+$ , en activant le couple redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  à  $3,4\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ , soit insérer des ions  $\text{Na}^+$  et ainsi réduire le vanadium de  $\text{V}^{3+}$  à  $\text{V}^{2+}$  par la formation de  $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  à  $1,8\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ . Cette particularité permet la réalisation de batteries symétriques (notamment tout solide) contenant à la fois  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  à l'électrode négative et à l'électrode positive. Il a également été rapporté que  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  peut être assemblé à l'électrode positive de batteries Na-ion avec une grande variété de matériaux d'électrode négative, tels que les matériaux carbonés, les composés polyanioniques, les oxydes métalliques, les alliages et les sulfures de métaux, pour fabriquer des batteries présentant de très bonnes performances électrochimiques en puissance et sur de très longues durées de vie.

Au-delà de la phase au vanadium, il est intéressant de citer par exemple  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{NaMo}_2(\text{PO}_4)_3$  dont les potentiels d'oxydation ont récemment été rapportés respectivement à  $4,5\text{ V}$  et  $3,45\text{ V}$  par rapport à  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Néanmoins, la présence d'ions  $\text{Cr}^{4+}$  potentiellement toxiques dans  $\text{Na}_{3-x}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  et de l'élément lourd Mo dans  $\text{NaMo}_2(\text{PO}_4)_3$  font que ces compositions présentent peu d'intérêt pour des applications pratiques.

### **Électrodes mixtes $\text{Na}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$ : à la recherche de plus grandes capacités**

Le nombre  $x$  d'ions  $\text{Na}^+$  dans  $\text{Na}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$  peut être modulé entre 0 comme dans  $\text{Nb}^{5+}\text{Ti}^{4+}(\text{PO}_4)_3$  et 4 comme dans  $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$  [20]. Maximiser le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  impliqués réversiblement dans la réaction électrochimique est une approche essentielle pour concevoir ainsi de nouveaux matériaux d'électrode positive de capacités plus élevées. Néanmoins, malgré la présence de 3  $\text{Na}^+$  par unité formulaire dans  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , il est impossible d'extraire plus de 2  $\text{Na}^+$  et de passer de  $\text{V}^{4+}$  à  $\text{V}^{5+}$ , ceci limitant la capacité de ce matériau. Une stratégie a donc été de substituer le vanadium par un autre métal afin d'activer le couple  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  du vanadium.

Parmi toutes les compositions contenant plusieurs métaux de transition,  $\text{Na}_4\text{Mn}^{2+}\text{V}^{3+}(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}_4\text{Ni}^{2+}\text{V}^{3+}(\text{PO}_4)_3$  sont les deux plus remarquables en raison de leurs tensions de fonctionnement élevées et de l'utilisation du nickel ou du manganèse avec le vanadium trivalent comme éléments de transition électrochimiquement actifs. Ces compositions avec 4  $\text{Na}^+$  par unité formulaire offrent ainsi la possibilité d'extraire plus d'un ion  $\text{Na}^+$  par métal de transition en mettant en jeu les couples redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ . En effet, nous avons pu démontrer récemment que 3  $\text{Na}^+$  peuvent être extraits de  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ , ce qui correspond à une capacité gravimétrique élevée de  $156\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  [21]. Trois phénomènes redox peuvent être observés lors de la première charge à  $3,4$ ,  $3,6$  et  $3,9\text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ , correspondant respectivement aux couples redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ . La substitution du vanadium par du manganèse dans la structure de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  favorise ainsi l'oxydation électrochimique de  $\text{V}^{4+}$  en  $\text{V}^{5+}$ , entraînant une augmentation importante de la capacité gravimétrique à une tension de fonctionnement plus élevée. Néanmoins, lors de la première décharge, une évolution structurale irréversible est observée (non complètement comprise encore...), conduisant alors à un cyclage électrochimique réversible limité à 2  $\text{Na}^+$  au lieu des trois escomptés et à une chute rapide des performances. Cet inconvénient est commun à tous ces matériaux lors de l'activation du couple  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , comme cela a également été récemment identifié lors de l'extraction du troisième sodium de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

### **$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ : un matériau très prometteur qui reste mal connu**

La famille des composés  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  ( $\text{M}$ :  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ ) a été rapportée pour la première fois en 1999 par le laboratoire des fluorures du Mans [22]. Leur structure est constituée de bi-octaèdres  $\text{FO}_4\text{M-F-MO}_4\text{F}$ , avec le fluor comme anion pontant, les deux atomes de fluor terminaux pouvant être substitués par de l'oxygène pour former les composés à anions mixtes  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ( $y \leq 2$ ) (*figure 1* et *figure 5a*). Cette substitution anionique permet d'oxyder le métal de transition ( $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+}$ ) et de renforcer la covalence de la liaison  $\text{M-F}_{1-y}\text{O}_y$ , plus ionique avec le fluor. Dans le même temps, la mobilité des ions  $\text{Na}^+$ , distribués sur des anneaux dans les canaux de ce réseau 3D de phosphates, croît avec la teneur en oxygène comme avec la température.

### **Stocker de l'énergie pour délivrer de la puissance**

Au cours des dernières années,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  a été au cœur de recherches intensives. Des performances satisfaisantes ont d'abord été obtenues en batteries Li-ion, en cellules

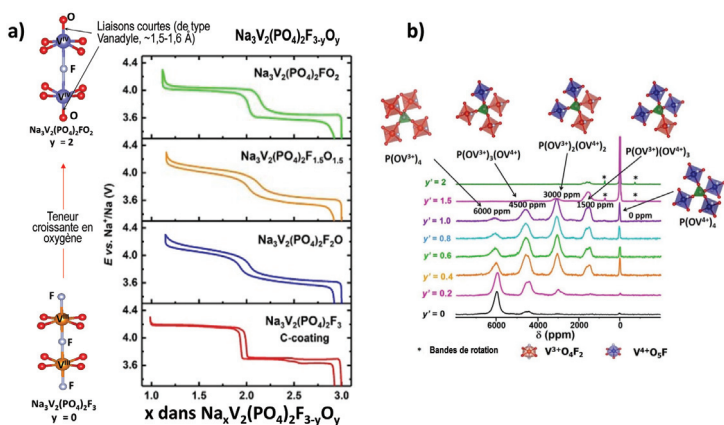


Figure 5 - a) Évolution de la courbe potentiel-composition des matériaux  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  en fonction de la teneur en ion vanadyle. b) Spectres de RMN du solide du noyau  $^{31}\text{P}$  pour les différents matériaux  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ , avec les signaux associés aux différents environnements  $(\text{VO}_4\text{F}_{2-y}\text{O}_y)_4$  des groupements  $\text{PO}_4$ .

complètes avec le graphite à l'électrode positive et à régime rapide (charge en 30 min) [23]. Rapidement,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  s'est imposé comme étant un matériau d'électrode de choix pour batteries Na-ion. L'extraction réversible de deux ions  $\text{Na}^+$  à haut potentiel (à 3,70 et 4,20 V par rapport au couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) permet en effet de délivrer une capacité réversible de  $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (figure 5a) [24]. Une étude fondamentale de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  menée dans nos deux laboratoires a conduit à l'optimisation de sa synthèse et de ses performances. Des analyses réalisées en diffraction et spectroscopie d'absorption des rayons X aux synchrotrons ALBA et SOLEIL ont notamment permis d'acquérir une connaissance précise des mécanismes structuraux et redox mis en jeu au cours du cyclage en batteries.

La synthèse de la composition optimisée a ensuite été réalisée avec le CEA-Liten, qui a permis de réaliser un premier prototype Na-ion de type 18650 dans le cadre de la task force RS2E-CEA, la première génération de batteries ayant délivré une densité d'énergie de  $75 \text{ Wh/kg}$  sur plus de 4 000 cycles réalisés à régime rapide (charges et décharges en 1 h) (figure 6) [25]. Il a été démontré que cette première génération de batteries pouvait être chargée en moins de 20 min (3C) et déchargée en puissance en 2 min (30C).  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  a donc permis le développement de batteries haute puissance, avec de bonnes performances, même à basses températures. Cette technologie est aujourd'hui en développement par la startup française Tiamat [5], avec le soutien de consortiums européens, NAIADES [26] puis NAIMA [27], œuvrant pour le développement des prochaines générations de batteries.

### Un composé encore mal connu

Nos travaux ont montré que la majeure partie des composés rapportés dans la littérature comme étant  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  étaient en fait riches en oxygène et que la méconnaissance de la relation composition-structure-propriétés était à l'origine de contradictions apparentes. Le matériau stœchiométrique  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  présente en effet une structure de symétrie orthorhombique, et non pas quadratique comme rapportée jusque-là, avec une élévation du bi-octaèdre et une distribution triangulaire des ions  $\text{Na}^+$  selon des anneaux bidimensionnels afin de minimiser les répulsions électrostatiques  $\text{Na}^+-\text{Na}^+$ . La distorsion orthorhombique disparaît continuellement avec la substitution anionique à l'oxygène et seule la composition ultime  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$  (ou encore  $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ,

caractérisée par des liaisons vanadyle  $\{\text{V}=\text{O}\}^{2+}$  très covalentes) présente une structure de symétrie quadratique avec une forte contraction du bi-octaèdre et une délocalisation des ions  $\text{Na}^+$  sur les anneaux [28].

La signature électrochimique est très sensible à la composition anionique réelle du composé (figure 5a) et est une véritable sonde de toute variation de la structure électronique du matériau, et notamment de la position du niveau de Fermi du matériau d'électrode positive par rapport à celui du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Le potentiel moyen diminue avec l'augmentation du taux d'oxygène – de prime abord contre intuitivement – du fait de l'oxydation du vanadium trivalent en vanadium tétravalent pour la compensation des charges : on rappelle que le potentiel d'un couple redox  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$  dans le solide est gouverné par la nature des liaisons dans l'environnement du métal. Ici c'est donc la compétition entre la forte ionicité de la liaison  $\text{V}^{3+}-\text{F}$  et la forte covalence de la liaison  $\text{V}^{4+}=\text{O}$  (et non pas la charge formelle que l'on tend à attribuer au vanadium) qui contrôle la différence entre les niveaux de Fermi des deux électrodes et donc la diminution du potentiel avec un taux d'oxygène croissant dans le réseau anionique. Par résonance magnétique nucléaire (RMN), il a également été possible d'identifier, jusqu'à de très faibles taux, la présence de liaisons de type vanadyle dans le composé (figure 5b). À titre d'exemple, cinq signaux de  $^{31}\text{P}$  sont enregistrés pour les composés à valence mixte  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-y}\text{V}^{4+}_y(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  : leur déplacement est d'autant plus grand que le noyau  $^{31}\text{P}$  a d'ions  $\text{V}^{3+}$  dans son environnement direct et leur intensité relative est contrôlée par le rapport  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  dans la structure [29].

Pour les phases à valence mixte  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-y}\text{V}^{4+}_y(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ , le profil de la courbe électrochimique évolue quasi continuellement avec la teneur en sodium car la réaction d'extraction et d'insertion du  $\text{Na}^+$  se fait selon un mécanisme de type solution solide, sans la formation de phases intermédiaires. Pour les deux compositions extrêmes,  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  et  $\text{Na}_3\text{V}^{4+}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ , les profils de charge et de décharge montrent la présence de plusieurs « plateaux » potentiel-composition dus à la formation de phases intermédiaires. La structure hôte de toutes ces phases intermédiaires reste similaire à celle de la phase initiale, mais une redistribution des ions  $\text{Na}^+$  se produit afin de minimiser les répulsions électrostatiques  $\text{Na}^+-\text{Na}^+$ , ce qui s'accompagne d'un ordre de charges sur les ions vanadium. C'est ainsi que la phase de

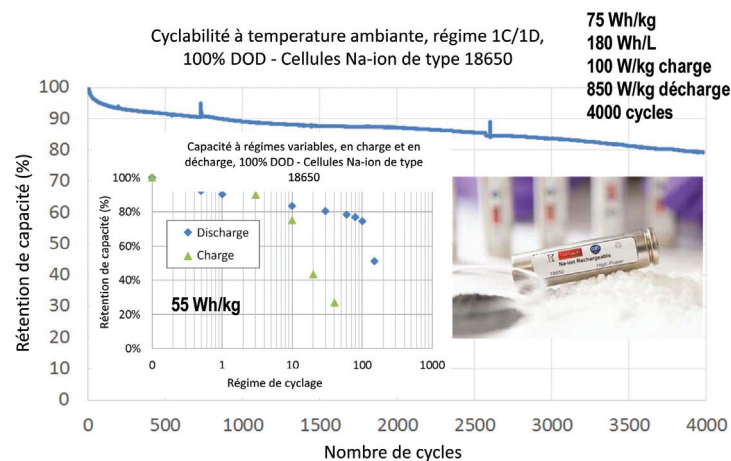


Figure 6 - Performances obtenues pour différents prototypes de batteries Na-ion 18650 développées par le CEA-Liten : évolution de la rétention de capacité sur plus de 4 000 cycles pour une batterie de  $75 \text{ Wh/kg}$ . En insert : évolution de la rétention de capacité en fonction du régime de charge et de décharge pour une batterie de  $55 \text{ Wh/kg}$ .

composition  $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  est caractérisée par l'existence de paires  $\text{V}^{3+}\text{-V}^{5+}$  au lieu des paires  $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$  escomptées.

## Quelles perspectives ?

La capacité délivrée par  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  pourrait être encore augmentée de 50 % si le troisième ion  $\text{Na}^+$  du matériau pouvait être extrait et réinséré réversiblement dans une fenêtre de potentiel pratique pour l'application, sans la déstabilisation de la structure. Cela reste néanmoins un réel défi ! Récemment, des travaux menés au Collège de France ont montré que 3  $\text{Na}^+$  pouvaient être extraits de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  lors de la première charge, lorsque le potentiel de fin de charge était augmenté et maintenu à 4,75 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) [30]. Malheureusement, leur réinsertion ne peut se faire que si le potentiel de fin de décharge est descendu jusqu'à 1,0 V (vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ), soit sans application pratique en batterie réelle. Ces dernières années, nous avons également exploré la voie de la substitution partielle au vanadium, de façon : à diminuer la teneur en vanadium, un élément coûteux car semi-critique, ou encore à moduler le potentiel d'oxydo-réduction en modifiant le champ cristallin pour stabiliser la désintercalation réversible du 3<sup>e</sup>  $\text{Na}^+$  à plus bas potentiel. Même si ces travaux nous ont permis de mener une recherche exploratoire de nouveaux conducteurs mixtes, ils n'ont pas conduit à un matériau alternatif à  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  pour l'application batterie Na-ion.

## Quel avenir pour les batteries Na-ion ?

Les batteries Na-ion présentent *a priori* quelques pénalités par rapport aux batteries Li-ion : en effet, l'ion  $\text{Na}^+$  plus lourd que l'ion  $\text{Li}^+$  réduit, à tension comparable, la capacité et la densité d'énergie massiques délivrées par la cellule. Néanmoins, pour des applications où la densité d'énergie est moins critique, les batteries Na-ion offrent des avantages : des précurseurs à faible coût et durables, un approvisionnement sûr en matières premières, et des propriétés de transport rapide des ions sodium au sein des électrodes les rendant particulièrement attractives en termes de fonctionnement sous fort courant (puissance). Ainsi, ce système chimique de stockage électrochimique de l'énergie est une alternative très intéressante à la technologie Li-ion. Les recherches menées pour développer de nouveaux matériaux tendent à montrer que les performances des batteries Na-ion devraient permettre d'approcher très rapidement celles des batteries Li-ion [6]. Les quelques résultats décrits ici concernent les matériaux d'électrode positive, mais de nombreux travaux sont également menés actuellement sur les matériaux d'électrode négative à base de carbone, dont les avancées sont présentées dans l'article de L. Monconduit *et coll.* (voir p. 29).

[1] J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller, Comportement électrochimique des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , *Mater. Res. Bull.*, **1980**, 15, p. 1797-1804.

[2] G.H. Newman, L.P. Klemann, Ambient-temperature cycling of an Na-TiS<sub>2</sub> cell, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, p. 2097-99.

[3] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Lithium cobalt oxide ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) ( $0 < x < 1$ ): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, 15, p. 783-789.

[4] D.A. Stevens, J.R. Dahn, High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, p. 1271-73.

[5] [www.tiamat-energy.com](http://www.tiamat-energy.com)

[6] I. Hasa, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, Challenges of today for Na-based batteries of the future: from materials to cell metrics, *J. Power Sources*, **2021**, 482, 228872.

[7] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller, Structural classification and properties of the layered oxides, *Physica B & C*, **1980**, 99, p. 81-85.

[8] M.S. Goldshtaub, Structure cristalline du ferrite de sodium, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1933**, 196, p. 280-282.

[9] C. Delmas, D. Carlier, M. Guignard, The layered oxides in lithium and sodium batteries, *Adv. Energ. Mat.*, **2021**, 11, 2001201.

[10] M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaim, C. Delmas, P2-NaxVO<sub>2</sub> system as electrodes for batteries and electron-correlated materials, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 74-80.

[11] M. Guignard, D. Carlier, C. Didier *et al.*, Vanadium clustering/decustering in P2-Na<sub>1/2</sub>VO<sub>2</sub> layered oxide, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 1538-48.

[12] B. Mortemand de Boisse, D. Carlier, M. Guignard, C. Delmas *et al.*, Influence of the Mn/Fe ratio on electrochemical and structural properties of P2-Na<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2</sub> phases as positive electrode material for Na-ion batteries, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, p. 7672-81.

[13] J.B. Goodenough, H.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, p. 203-220.

[14] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagemuller, Chemical and electrochemical alkali metal intercalation in the 3D-framework of Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Rev. Chim. Minérale*, **1984**, 21, 537.

[15] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagemuller, A Nasicon-type phase as intercalation electrode: NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Mater. Res. Bull.*, **1987**, 22, p. 631-639.

[16] W.M. Reiff, J.H. Zhang, C.C. Torardi, Topochemical lithium insertion into Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: structure and magnetism of Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 62, p. 231-240.

[17] A. Manthiram, J.B. Goodenough, Lithium insertion into Fe<sub>2</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> frameworks: comparison of M = W with M = Mo, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 71, p. 349-360.

[18] J.-N. Chotard, G. Rousse, R. David, O. Mentré, M. Courty, C. Masquelier, Discovery of a sodium-ordered form of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> below ambient temperature, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 5982-87.

[19] H. Kabbour, D. Coillot, M. Colmont, C. Masquelier, O. Mentré, α-Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Ti, Fe): absolute cationic ordering in NASICON-type phases, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 11900-903.

[20] O. Tillement, J.C. Couturier, J. Angenault, M. Quarton, Crystal chemistry and electrical study of Na<sub>x</sub>NbTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Solid State Ion.*, **1991**, 48, p. 249-255.

[21] F. Chen, O. Mentré, F. Fauth, J.-N. Chotard, C. Masquelier *et al.*, A NASICON-type positive electrode for Na batteries with high energy density: Na<sub>4</sub>MnV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Small Methods*, **2018**, 3, 1800218.

[22] J.-M. Le Meins, M.-P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, G. Courbion, Phase transitions in the Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> family (M = Al<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>): synthesis, thermal, structural, and magnetic studies, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 148, p. 260-277.

[23] J. Barker, R.K.B. Gover, P. Burns, A.J. Bryan, Hybrid-ion: a lithium-ion cell based on sodium insertion materials, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, 9, A190.

[24] A. Ponrouch, L. Croguennec, C. Masquelier *et al.*, Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, p. 2361-69.

[25] T. Broux, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, High rate performance for carbon-coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> in Na-ion batteries, *Small Methods*, **2019**, 3, 1800215.

[26] <https://naiades.eu>

[27] <https://naimaproject.eu>

[28] L.H.B. Nguyen, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, Stability in water and electrochemical properties of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>(VO)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F solid solution, *Energy Storage Mater.*, **2019**, 20, p. 324-334.

[29] L.H.B. Nguyen, C. Masquelier, L. Croguennec, D. Carlier *et al.*, Density functional theory-assisted <sup>31</sup>P and <sup>23</sup>Na magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O solid solution: unraveling its local and electronic structures, *Chem. Mater.*, **2019**, 31, p. 9759-68.

[30] G. Yan, R. David, B. Mirvaux, J.-M. Tarascon *et al.*, Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> material, *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 585.

**Dany CARLIER**, professeure<sup>a,c,d</sup>, **Jean-Noël CHOTARD**, maître de conférences<sup>b,c,d</sup>, **Laurence CROGUENNEC\***, directrice de recherche au CNRS<sup>a,c,d</sup>, **Claude DELMAS**, directeur de recherche émérite au CNRS<sup>a</sup>, **Marie GUIGNARD**, chargée de recherche au CNRS<sup>a</sup> et **Christian MASQUELIER**, professeur<sup>b,c,d</sup>

<sup>a</sup>CNRS, Université Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, Pessac.

<sup>b</sup>Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, Amiens.

<sup>c</sup>RS2E (Réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie), Amiens.

<sup>d</sup>ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, Amiens.

\*[Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr](mailto:Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr)