

## Les batteries au sodium : où en sommes-nous des électrodes négatives ?

**Résumé** Relancées par les interrogations autour de la disponibilité du lithium (abondance et stabilité géopolitique), les batteries sodium-ion (NIB) se sont rapidement développées ces dix dernières années et devraient rapidement prendre part au marché du stockage électrochimique de l'énergie. Bien que très fortement inspirées des batteries Li-ion (LIB), les NIB révèlent quelques particularités en termes de performances liées à des mécanismes électrochimiques parfois différents. Comme pour les LIB, les NIB les plus prometteuses sont conçues avec des oxydes lamellaires ou des composés polyanioniques à l'électrode positive, et des électrodes à base de carbone à la négative. Pour ces dernières cependant, il reste une marge significative d'amélioration. Ceci a conduit les chercheurs à explorer d'autres matériaux d'électrodes négatives, dont les trois familles principales sont les matériaux dits d'insertion, d'alliage et de conversion. Bien que des progrès considérables aient été atteints ces dernières années, des verrous restent à lever, notamment en termes d'efficacité coulombique et de stabilité en cyclage.

**Mots-clés** Batteries au sodium, électrode négative, stockage de l'énergie, chimie des matériaux.

**Abstract** Sodium-ion batteries: what about negative electrodes?

Revived by questions about lithium availability (abundance and geopolitical stability), sodium-ion batteries (NIB) have been developed over the past ten years and are expected to quickly take part to the electrochemical energy storage market. Although inspired by Li-ion batteries (LIB), NIB reveal some particularities in terms of performance linked to sometimes different electrochemical mechanisms. As with LIB, the most promising NIB are designed with lamellar oxides or polyanionic compounds at the positive electrode, and carbon-based electrodes at the negative one. For the latter however, there is still significant room for improvement. This has led researchers to explore other negative electrode materials, which can be gathered in three main families: insertion, alloy and conversion materials. Although considerable progress has been achieved in recent years, obstacles remain to be lifted, particularly in terms of coulombic efficiency and cycle life.

**Keywords** Sodium batteries, negative electrode, energy storage, materials chemistry

### Pourquoi des batteries au sodium ?

Les changements climatiques et les contraintes liées aux ressources fossiles se traduisent par l'intensification de l'exploration de ressources vertes et durables à partir de sources d'énergie renouvelables (solaire, éolienne, hydroélectrique, marémotrice et géothermique). Leur stockage est un verrou majeur, en partie lié à leur nature intermittente. Le développement de systèmes de stockage d'énergie à grande échelle a poussé la recherche sur les batteries lithium-ion (LIB), commercialisées depuis 1991 et aujourd'hui omniprésentes dans nos systèmes portables grâce à leur forte densité d'énergie. Devant le développement accru des LIB, la question d'une possible pénurie de lithium a récemment surgi. En effet son abondance limitée, et surtout sa distribution inégale sur la croûte terrestre, ajoutée à la demande croissante en stockage d'énergie électrique, pourraient rapidement rendre critiques son coût et sa durabilité. Pour exemple, près de 25 % des réserves de lithium devraient être épuisées par les applications de véhicules électriques (VE) d'ici 2050 [1]. L'approvisionnement en lithium est concentré dans quelques régions d'Amérique du Sud, souvent instables politiquement, et en Australie. De plus, seules quelques sociétés, essentiellement américaines et chinoises, dominent le marché mondial. En conséquence, le prix du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ne cesse de croître et devrait augmenter considérablement avec celui du marché des VE. Le recyclage du lithium, avec un taux évalué dans une fourchette

de 50 à 100 % prévu en 2050, devrait permettre d'en soutenir l'approvisionnement.

Côté recherche, cette situation a créé depuis quelques années un engouement pour le stockage électrochimique de l'énergie mettant en jeu des chimies alternatives. Le sodium est le sixième élément le plus abondant de la croûte terrestre ( $\approx 2,6\%$ ), et l'eau de mer en est une ressource illimitée à faible coût. Le sodium est le deuxième métal alcalin le plus léger et le plus petit après le lithium ( $1,02 \text{ \AA}$  pour  $\text{Na}^+$  contre  $0,76 \text{ \AA}$  pour  $\text{Li}^+$ ). Néanmoins, son plus grand rayon ionique peut entraîner une cinétique de diffusion lente au sein des matériaux d'électrode couramment utilisés dans les LIB, limitant leurs capacité, régime de cyclage et durée de vie. De plus, le potentiel redox standard plus élevé du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  ( $-2,71 \text{ V vs. SHE}$ ) que  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $-3,04 \text{ V vs. SHE}$ ) et la masse atomique plus importante pénalisent la densité d'énergie. Côté électrode négative, le graphite n'intercalant pas les ions  $\text{Na}^+$  [2], beaucoup d'efforts ont été consacrés au développement de matériaux d'électrodes alternatifs. En termes d'applications, plusieurs compagnies se sont lancées dans l'aventure : une batterie à base de  $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}$  et carbone dur (« hard carbon », HC) est développée par l'entreprise Tiamat Energy, issue des travaux collaboratifs entre les équipes du RS2E [3] et du CEA [4]. Au Royaume-Uni, la société Faradion mise également sur le même système [5-7]. Aux États-Unis, Natron Energy utilise des dérivés de bleu de Prusse (PBA) – deux PBA différents pour son anode et sa cathode –, et Sharp

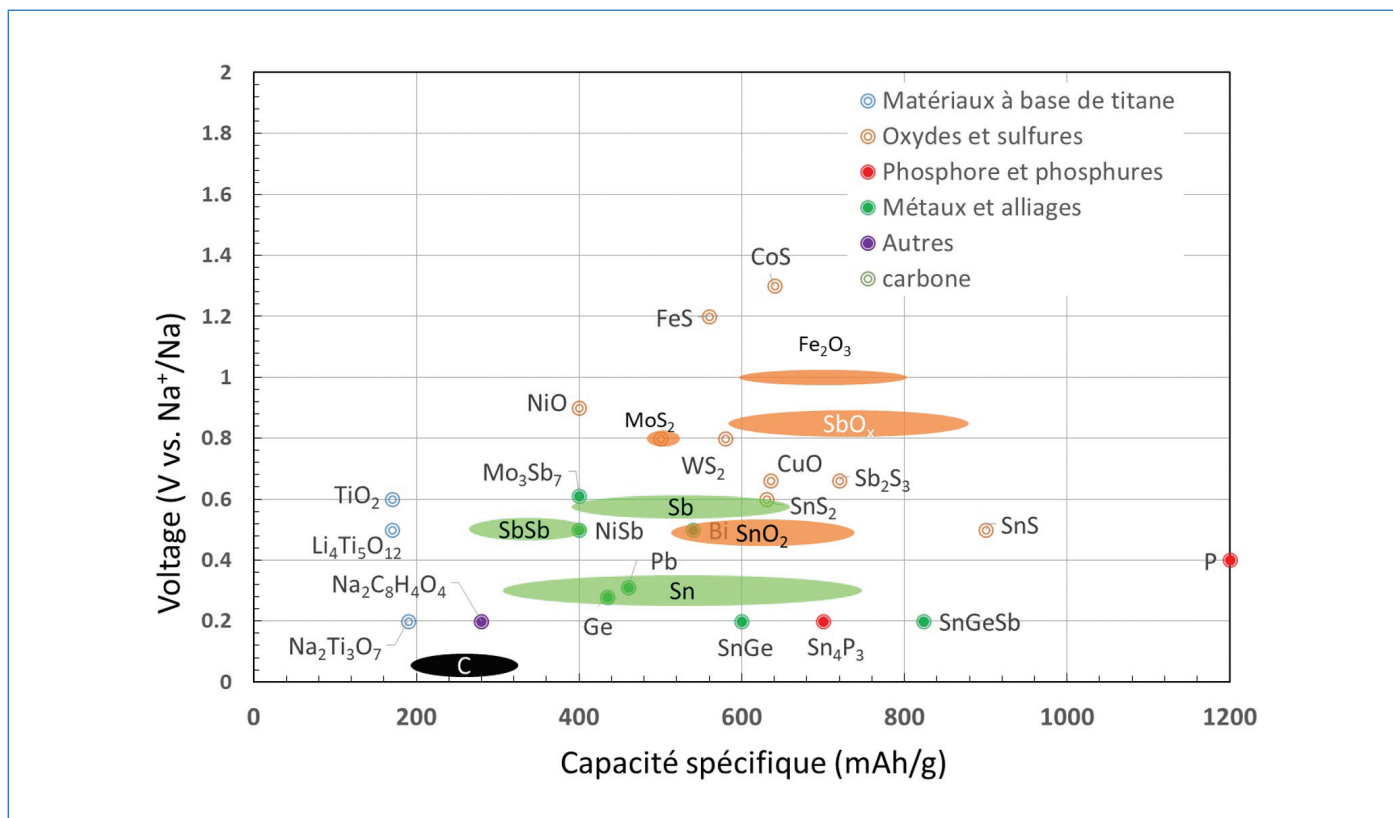


Figure 1 - Potentiel moyen et capacité gravimétrique des différents matériaux d'électrodes négatives pour NIB [17].

Laboratories of America a couplé une cathode PBA avec une anode en carbone dur dans une batterie de plus haute tension. La première commercialisation de produits basés sur les PBA a eu lieu en 2019 [8-9].

Malgré ces premières commercialisations, la production à grande échelle des batteries sodium-ion (NIB) dépend toujours du développement, de l'optimisation et de l'acceptation de ces produits par le marché. Cela inclut des optimisations ultérieures des électrodes et des cellules complètes pour améliorer davantage la densité d'énergie et l'intégration dans des packs de batteries. De plus, des réglementations plus précises sont nécessaires pour garantir que le déploiement de ces systèmes se déroule de manière adéquate au regard des normes de sécurité [10-11].

### Le problème des électrodes négatives

Trouver une électrode négative adaptée est l'un des problèmes critiques pour réussir le développement des NIB. La première difficulté vient du potentiel standard du couple Na<sup>+</sup>/Na supérieur d'environ 0,3 V à celui de Li<sup>+</sup>/Li (dans les solvants de types carbonates couramment utilisés pour les LIB). La capacité spécifique théorique du sodium métal est de 1 166 mAh g<sup>-1</sup>, inférieure à celle du lithium d'environ 70 %. De plus, le sodium métal est chimiquement beaucoup plus réactif que le lithium, vis-à-vis non seulement de l'atmosphère ambiante et de l'eau mais aussi des électrolytes. Du point de vue de la sécurité, le point de fusion relativement bas du sodium (98 °C) le rend nettement moins sûr que le lithium. Enfin, le sodium est aussi enclin à former des dendrites lors de son électrodéposition.

Les recherches se sont donc dans un premier temps, et à l'identique des LIB, orientées vers les NIB, fonctionnant selon le mécanisme « rocking-chair ». Le graphite n'intercalant pas

les ions sodium, les recherches se sont portées vers les « hard-carbon » (HC) ou carbones durs. Néanmoins, les HC présentent des capacités spécifiques limitées à 300 mAh g<sup>-1</sup> et souffrent d'une importante capacité irréversible lors du premier cycle [12-16]. D'autres familles de matériaux capables de réagir électrochimiquement avec le sodium ont alors été étudiées. Comme pour les LIB, ces matériaux alternatifs au carbone peuvent être classés en fonction de leur mécanisme de réaction : matériaux d'insertion, d'alliage ou de conversion. Leurs potentiels moyens et capacités spécifiques sont résumés figure 1.

En général, les mécanismes et performances des matériaux d'électrodes dans les NIB ne peuvent être extrapolés directement de ceux observés dans les LIB. Leurs réactions électrochimiques ont ainsi été soigneusement réexaminées et sont présentées plus loin.

### Les anodes d'insertion

Les matériaux d'insertion sont capables d'intercaler de manière réversible les ions sodium, sans subir un réarrangement de structure majeur.

### Le carbone

Parmi les matériaux carbonés actifs vis-à-vis du sodium, les plus étudiés sont les HC (« hard carbon »), en raison notamment de la grande disponibilité de leurs précurseurs (souvent de la biomasse) et de leur faible prix. L'adjectif « hard » désigne un type de matériau carboné non organisé à longue distance, qui ne peut se graphitiser même à une température de recuit de 2 500 °C, du fait de l'empreinte laissée par la microstructure des précurseurs fortement réticulés. Le modèle structural largement accepté aujourd'hui décrivant la structure du HC est celui du « falling cards » proposé par Buiel *et al.* [18-19].

Le carbone dur serait un mélange de microcristallites pseudographitiques et de régions amorphes. Le mécanisme d'insertion du sodium dans le HC fait débat, avec plusieurs propositions qui prévoient des étapes d'adsorption surfacique, d'intercalation entre les feuillets ou de remplissage de la microporosité [19-21]. Appréhender le mécanisme de stockage des HC est particulièrement compliqué du fait de la structure complexe du carbone, difficile à caractériser. Des propriétés comme la surface spécifique, la présence de défauts et celle de groupes fonctionnels doivent être soigneusement équilibrées afin d'atteindre des performances électrochimiques satisfaisantes [19-21]. Si la plupart des tests électrochimiques des électrodes à base de HC permettent d'atteindre une capacité proche de  $300 \text{ mAh g}^{-1}$  à faible régime, il apparaît nécessaire de mener des études plus approfondies pour évaluer et améliorer leur durée de vie, leur rétention de capacité à régime variable et leur comportement à différentes températures. L'optimisation des formulations d'électrode de carbone et d'électrolyte est aussi nécessaire pour améliorer les performances. Enfin, leur évaluation vis-à-vis d'une électrode positive, en système NIB, représente un point important pour évaluer leur réel potentiel et favoriser leur mise à l'échelle et éventuelle commercialisation.

### Oxydes d'éléments de transition

La seule famille d'oxydes de métaux de transition qui peut être utilisée efficacement dans la conception d'anodes pour NIB, mettant en jeu un mécanisme d'insertion, est celle des oxydes de titane. Ils sont non toxiques, stables chimiquement, de potentiel de travail relativement élevé permettant d'éviter l'électro-dépôt de Na, et de faible coût de production. Plusieurs phases ont été étudiées, des différentes polymorphes de  $\text{TiO}_2$  jusqu'aux phases déjà sodiées (et lithiées) comme le ramsdellite  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , le  $\text{NaTiO}_2$  lamellaire ou la phase spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Dans le cas de  $\text{TiO}_2$  anatase, le mécanisme avec Na est très différent de celui observé avec Li [22]. Lors de la première décharge, différente des suivantes, une insertion irréversible de  $\text{Na}^+$  dans les sites interstitiels s'accompagne d'une perte de l'ordre à longue distance, avec une forte concentration de lacunes. En charge, la structure locale de l'anatase n'est récupérée que partiellement. Les performances électrochimiques dépendent fortement de la morphologie des particules de  $\text{TiO}_2$  et de la formulation d'électrode, leur optimisation permettant d'atteindre une capacité stable de  $180 \text{ mAh g}^{-1}$  à 10 C pour plusieurs milliers de cycles [23].  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (NTO) a longtemps été considéré comme l'un des matériaux d'anode les plus prometteurs, avec une capacité théorique de  $177 \text{ mAh g}^{-1}$  (via l'intercalation de 2  $\text{Na}^+$  impliquant la réduction de deux tiers du  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ ) au potentiel moyen de 0,3 V. Le système montre néanmoins des performances de cyclabilité et d'efficacité coulombique (EC) limitées, imputables en partie à une faible conductivité électronique [13].  $\text{NaTiO}_2$  à base de  $\text{Ti}^{3+}$  est aussi un matériau d'intercalation prometteur pour NIB grâce à la désintercalation possible d'environ la moitié de ses ions  $\text{Na}^+$  permettant une capacité réversible de  $152 \text{ mAh g}^{-1}$ , avec une excellente cyclabilité même à régime élevé.

### Chalcogénures d'éléments de transition

Les chalcogénures de métaux de transition, de formule  $\text{MX}_2$  (X : chalcogène), ont généralement une structure lamellaire qui peut accueillir des cations tels que  $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuillelet, ce qui en fait des candidats prometteurs comme

électrodes négatives de NIB. Ils sont souvent utilisés sous la forme de nanocomposites avec des additifs conducteurs en carbone ou en graphène, permettant le maintien des capacités intéressantes sur de nombreux cycles, même à régime élevé. Leur réaction avec le sodium comporte généralement une première étape d'intercalation, conduisant à la formation de  $\text{Na}_x\text{MX}_2$ , suivie d'une réaction de conversion, qui produit des composites nanostructurés de  $\text{Na}_2\text{X}$  et M. Comme les deux processus se produisent à des potentiels différents, il est possible de contrôler le mécanisme et limiter la réaction à l'étape d'insertion en ajustant la fenêtre de tension.  $\text{MoS}_2$ , composé de trois couches bidimensionnelles S-Mo-S liées par covalence et empilées entre elles via des interactions de van der Waals en est un exemple idéal. Cette structure 2D facilite l'intercalation des  $\text{Na}^+$  nécessitant parfois une réorganisation des feuillets afin de réduire leur énergie de surface. La faible conductivité électronique et ionique du  $\text{MoS}_2$  et la forte expansion volumique liée à l'insertion sont néanmoins des obstacles qui ont nécessité la préparation de nanocomposites, avec du graphène par exemple, pour en améliorer les performances [14].

### Les MXenes

Les MXenes sont des carbures et des carbonitrides de métaux de transition 2D ayant la formule générale  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n$  (où M = Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ; X = C, N ; et typiquement n = 1, 2 ou 3) [15]. Ils apparaissent comme possibles matériaux d'électrode négative pour les NIB pour les applications de puissance. En particulier, lorsqu'ils sont utilisés dans des composites, ils peuvent fournir des accès rapides pour les électrons et simultanément, grâce à leur morphologie en feuillets, permettre d'absorber la variation de volume en cyclage.

### Composés organiques

Les matériaux d'électrode organiques, qui peuvent être obtenus à partir de ressources renouvelables, formés à la fois de petites molécules organiques et de polymères, sont aussi des possibles électrodes négatives. Le potentiel redox des groupements organiques électro-actifs peut être adapté en jouant sur les fonctionnalités spécifiques de groupes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les systèmes d'électrodes négatives les plus étudiés sont basés sur l'activité redox des téréphtalates, abondants et simples à manipuler [16]. Parmi eux, le plus étudié est le sel  $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$  qui permet d'obtenir une capacité réversible de  $180 \text{ mAh g}^{-1}$ , avec d'excellentes performances.

### Les matériaux d'alliage

Ces matériaux permettent d'atteindre des densités d'énergie élevées en raison de l'échange d'électrons multiples associé au processus d'alliage. Cependant, ce mécanisme conduit à une forte variation de volume qui représente une réelle limitation pour leur application en NIB.

### Silicium, germanium

Le silicium, très étudié pour les LIB en raison de sa capacité théorique élevée, son abondance et son prix modéré, présente de faibles performances de sodiation, attribuées à l'espace interstitiel limité de sa structure cristallographique et à sa grande dureté [24]. Seul le silicium amorphe (a-Si) pourrait être un bon candidat, avec la formation de NaSi. Ainsi des nanoparticules de Si partiellement amorphes ( $\approx 20 \text{ nm}$ ) ont

fourni une capacité réversible de  $248 \text{ mAh g}^{-1}$  pour 100 cycles [25]. Le germanium, lui, s'allie au Na pour former le  $\text{NaGe}$ , correspondant à une capacité théorique de  $369 \text{ mAh g}^{-1}$  [26]. Thermodynamiquement, la sodiation de Ge apparaît bien plus accessible que celle du Si et de plus, l'expansion volumique associée est plus faible et la conductivité du  $\text{Na}^+$  meilleure. Pourtant, même nanostructurés ou amorphisés, Si et Ge ne présentent pas de performances intéressantes dans les NIB. Une stratégie alternative proposée récemment est l'utilisation de siloxènes ( $\text{Si}_6\text{OH}_3\text{H}_3$ ) ou de germananes ( $\text{GeH}_n$ ) obtenus à partir de phases de Zintl lamellaires à base de Si et de Ge [27]. Dans ce cas, le squelette 2D de Si(Ge) semble préservé lors de la sodiation/désodiation et permet probablement d'absorber l'expansion volumique, tout en améliorant la conductivité électronique et la diffusion des  $\text{Na}^+$ . Ces propriétés amènent un excellent maintien de la capacité (Si :  $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ; Ge :  $500 \text{ mAh g}^{-1}$ ).

### Étain

Concernant l'étain,  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  est la phase la plus sodiée obtenue électrochimiquement, en bon accord avec le diagramme de phase Na-Sn. Les espèces intermédiaires suggérées par la DFT formées le long de la sodiation font encore l'objet de débat. Le changement volumique calculé pour la sodiation complète est d'environ 420 %, néanmoins la formation d'intermédiaires amorphes diminue probablement la contrainte dans l'électrode [28]. Pour en améliorer les performances, tous types de nanostructuration ou d'association avec des éléments actifs (Ge, Sb, Bi) ou inactifs ont été proposés pour limiter les effets du changement de volume [29]. Une autre approche consiste à introduire du carbone dans l'électrode, agissant comme un tampon pour absorber le changement de volume et limiter l'agrégation des métaux. Ainsi, des nanoparticules d'étain incorporées dans une matrice de carbone offrent une capacité stable de  $415 \text{ mAh g}^{-1}$  après 500 cycles à  $1 \text{ A g}^{-1}$  [30]. Néanmoins, ces stratégies apparaissent plus ou moins efficaces pour limiter la perte rapide de capacité et surtout pénalisent la capacité volumique.

### Phosphore

Le phosphore est un élément abondant, de faible poids atomique et capable de former la phase fortement sodiée  $\text{Na}_3\text{P}$  à environ  $0,4 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ , ce qui en fait un « super » candidat d'anode avec une capacité théorique de  $2596 \text{ mAh g}^{-1}$ . Parmi les trois allotropes de phosphore – blanc, noir et rouge –, le dernier est relativement stable et facilement accessible dans le commerce. Il pourrait être très prometteur pour les NIB si on arrivait à maîtriser sa faible conductivité ( $\sim 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante), l'important changement volumique en sodiation et la dégradation continue de l'électrolyte à sa surface (formation d'une couche de passivation (« solid electrolyte interphase », SEI) instable). Les électrodes à base de composites P/carbone et formulées avec les liants adaptés comme l'acide polyacrylique permettent d'atteindre des performances intéressantes, même si dans bien des cas la charge en P est faible. Une approche permettant de contrebalancer la faible conductivité du phosphore et d'améliorer la percolation des électrons a été obtenue en liant chimiquement le P rouge à des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des groupes carboxyle via des liaisons P-O-C [31]. Un tel système, bien que difficilement réalisable à grande échelle, permet d'obtenir une capacité de

décharge de  $2134 \text{ mAh g}^{-1}$  (/P), avec une capacité de rétention de 92 % après 100 cycles. Enfin, le mécanisme de sodiation/désodiation a pu être appréhendé en combinant RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{23}\text{Na}$  et DRX, montrant que la sodiation du phosphore noir s'opère par la formation réversible d'une structure du  $\text{Na}_x\text{P}$  amorphe (hélices de P) et d'un nouveau polymorphe  $\text{Na}_3\text{P}$ , également prédit par la DFT [32].

### Antimoine

L'antimoine a d'abord été étudié en NIB dans des nanocomposites carbone/Sb, permettant d'atteindre une capacité initiale de  $610 \text{ mAh g}^{-1}$  (/g de Sb) [33]. Darwiche *et al.* ont montré qu'une électrode de Sb commercial, sans optimisation, permettait d'obtenir de meilleures performances qu'en LIB, grâce à un mécanisme mettant en jeu des phases  $\text{Na}_x\text{Sb}$  amorphes intermédiaires, capables de minimiser les effets des changements volumiques [34]. Par analyse PDF *operando* et de spectroscopie RMN  $^{23}\text{Na}$ , ces espèces intermédiaires ont pu être identifiées [35]. Là aussi de nombreux travaux ont été consacrés à l'amélioration des performances, avec notamment la préparation de nanocomposites de nanoparticules de Sb incorporées dans des matrices de carbone conductrices, où le carbone peut accommoder l'expansion volumique. Une batterie complète flexible et sans liant a ainsi été réalisée avec Sb/rGO et  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{rGO}$  comme électrodes négative et positive, respectivement, offrant une capacité réversible de  $\sim 400 \text{ mAh g}^{-1}$  (/g pour l'électrode négative) à  $100 \text{ mA g}^{-1}$  après 100 cycles [36]. La conception des intermétalliques MSb, M étant soit un élément électrochimiquement inactif soit actif (/Na), a également été proposée pour atténuer les changements de volume. L'ajout d'un métal conducteur peut également augmenter la conductivité électrique du système MSb (M = Mo, Bi, Al, Cu, Zn, Fe). Dans ce cas, le mécanisme de réaction est une combinaison de réactions de conversion et d'alliage. Lorsque M est actif par rapport à Na, il peut permettre de réguler mutuellement avec Sb l'expansion volumique ; c'est l'exemple de SnSb qui ainsi maintient une capacité réversible de  $525 \text{ mAh g}^{-1}$  sur plus de 125 cycles [37].

### Les anodes de conversion

Cette classe de matériaux a été rendue célèbre pour les oxydes de métaux de transition et nommée « matériaux de conversion » (CM) par Poizot *et al.* en 2000 [38], puis s'est élargie à d'autres familles telles que les sulfures [39], les phosphates [40], les phosphures [41], les carbonates [42], et plus récemment les carbodiimides [43]. Les CM peuvent fournir des capacités spécifiques élevées avec une excellente stabilité de cyclage, mais ils sont également confrontés à une faible EC initiale ou une forte expansion volumique. Le développement rapide de nouveaux CM pour les NIB a aussi bénéficié de la solide expérience accumulée avec les LIB, notamment pour la préparation de composites à base de CM et de matériaux carbonés (graphène, etc.). Si on exclut le sodium métal et le phosphore, les CM et les matériaux formant des alliages sodiés détiennent les capacités gravimétriques/volumiques théoriques les plus élevées parmi les matériaux d'électrodes négatives [42] (figure 2).

Néanmoins, les capacités pratiques en sont parfois loin et sont associées à des verrous encore mal résolus tels que la faible EC initiale, une cinétique médiocre et certaines réactions parasites généralement attribuées à la formation

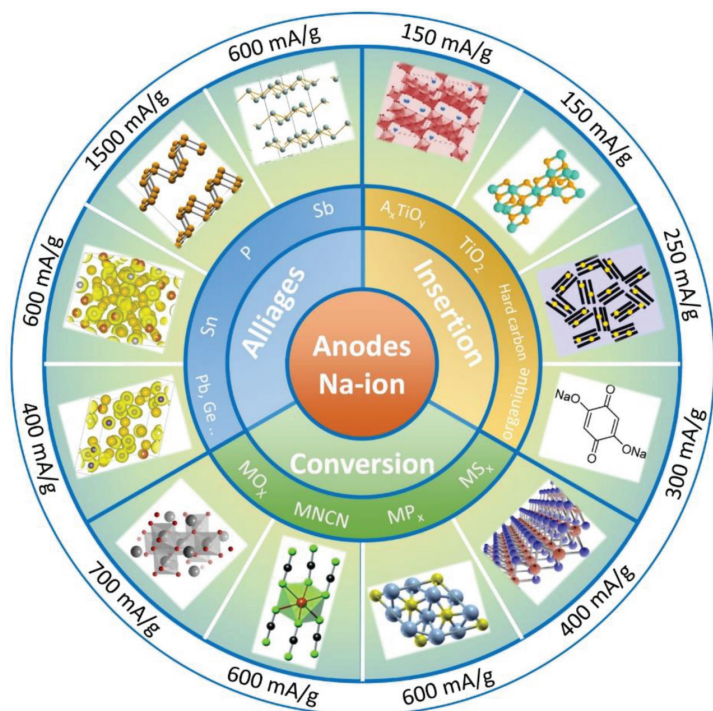
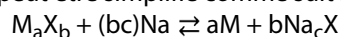


Figure 2 - Les principales familles de matériaux d'électrodes négatives pour les NIB.

de SEI. En général et par analogie avec les LIB, le mécanisme de conversion peut être simplifié comme suit :



où  $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, \dots$  ;  $X = Sn, Sb, P, O, N, F, S, P, CO_3, C_2O_4, PO_4$  et  $NCN$ , et  $c$  le nombre formel de charges négatives associées à  $X$ .  $M$  peut subir une réaction d'alliage une fois la réaction de conversion terminée. Le potentiel de la réaction de conversion est plus élevé que celui de l'alliage, ce qui limite le risque de dépôt de  $Na$ , mais réduit l'énergie globale accessible en batterie complète. La réversibilité du mécanisme de conversion n'apparaît généralement qu'après l'étape de formation (première sodiation), souvent irréversible. Dans certains cas, la réaction de conversion peut être limitée à l'étape de formation, tous les cycles ultérieurs étant exclusivement basés sur la réaction d'alliage.

Par rapport aux LIB, les matériaux de conversion pour les NIB présentent quelques différences du point de vue thermodynamique. Le calcul théorique de la tension de cellule pour les CM dans le cas des oxydes, sulfures, hydrures et fluorures a montré que la tension de cellule attendue par rapport au  $Na$  est généralement inférieure à celle obtenue par rapport au  $Li$  [45]. L'expansion volumique est attendue supérieure à celle observée au lithium, pourtant certaines observations expérimentales comme l'étude *in situ* montrent que la fracture des particules est moins probable dans le cas des CM pour les NIB que pour les LIB [46]. Le suivi de l'évolution du stress et des essais mécaniques montre que malgré des changements de volume nettement plus importants pendant la sodiation, les particules se fracturent peu et moins que lors de la lithiation, ce qui entraîne moins de contrainte et de dégradation mécaniques.

Parmi les stratégies envisagées pour repousser les limitations décrites ci-dessus, la plus explorée est celle des composites CM-carbone, où on crée une synergie entre la forte capacité des matériaux de conversion et les bonnes propriétés mécaniques et électriques du carbone [47]. La conception de nano-architectures comprenant l'assemblage de nanoparticules et la construction de nanoréseaux (1D, 2D) est

également une stratégie efficace pour améliorer les performances électrochimiques des anodes de conversion pour les NIB [48]. Inspirées par le graphène et les chimies hybrides 2D, des approches « top-down » et « bottom-up » ont été utilisées pour la synthèse des oxydes métalliques 2D avec la promesse d'un rendement élevé. C'est l'exemple des nanofeuillets de  $Co_3O_4$  dont la structuration 2D est à l'origine d'une contribution capacitive, et ainsi de performances à haut régime [49]. Là encore, il a été largement reporté que la formulation des électrodes joue un rôle important dans l'amélioration des performances ; celles-ci peuvent varier de plus de 50 % selon le liant utilisé. Les électrodes à base de polyacrylonitrile-carboxyméthylcellulose (PAA-CMC), CMC- $Na$  et PAA- $Na$  montrent par exemple de meilleures performances que celles préparées avec les classiques PVDF et PTFE, même si l'EC initiale reste faible [50].

### Quel futur pour les anodes au sodium ?

En résumé, comme pour les LIB, les matériaux d'insertion présentent des avantages pour les NIB en termes de performances, mais pour une capacité limitée et une tension plus faible en cellule complète que pour les LIB. La plupart des éléments du bloc  $p$ , à l'exception du silicium, montrent des capacités intéressantes grâce à la formation de phases riches en  $Na$ . Les mécanismes associés à ces performances ne peuvent pas toujours être déduits de ceux observés en LIB et réservent parfois de bonnes surprises. En effet, l'expansion volumique attendue plus élevée lors de l'alliage de ces éléments avec  $Na$  n'entrave pas les performances de cyclage grâce à la flexibilité des liaisons  $Na-X$  plus élevée que celle des liaisons  $Li-X$ . De plus pour les NIB, des phases amorphes intermédiaires se forment lors de la sodiation/désodiation de  $X$ , capables de mieux amortir les changements de volume. Les stratégies « classiques » ont par ailleurs été employées pour améliorer les performances électrochimiques : nanostructuration du matériau actif pour réduire les chemins de diffusion du  $Na$  et amortir les changements de volume, et association avec des supports structurés robustes, généralement à base de carbone, pour supprimer l'agrégation des matériaux actifs et améliorer la conductivité. Ainsi, la décennie passée a vu d'énormes progrès dans les performances des anodes de NIB en termes de durée de vie et capacités. Parmi les matériaux d'alliage, l'antimoine est probablement le plus prometteur, possédant une grande capacité de stockage de charges gravimétriques combinée à une bonne cyclabilité. Associé en composites avec du HC, un bon compromis énergie/durée de vie pourrait être proposé.

Le carbone dur reste aujourd'hui le candidat le plus pertinent, malgré son coût beaucoup plus élevé que celui du graphite. Il est à l'anode des batteries Tiamat et Faradion, et les récents efforts de développement des technologies NVP/HC ont déjà montré une augmentation significative des performances des cellules, notamment une amélioration de leur densité énergétique et de leur durée de vie, ce qui est nécessaire pour rendre viable la commercialisation des NIB [10].

Une récente étude comparative du coût de production de cellules de type 18650 suggère un avantage pour les NIB par rapport à des LIB à base d'oxydes lamellaires de type NMC ( $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  avec  $x + y + z = 1$ ) ou LFP ( $LiFePO_4$ ) [51]. Cet avantage est cependant à nuancer car il ne tient pas compte de la différence de densité d'énergie, ce qui ramène le coût par Wh stocké sur des valeurs similaires entre NIB et LIB

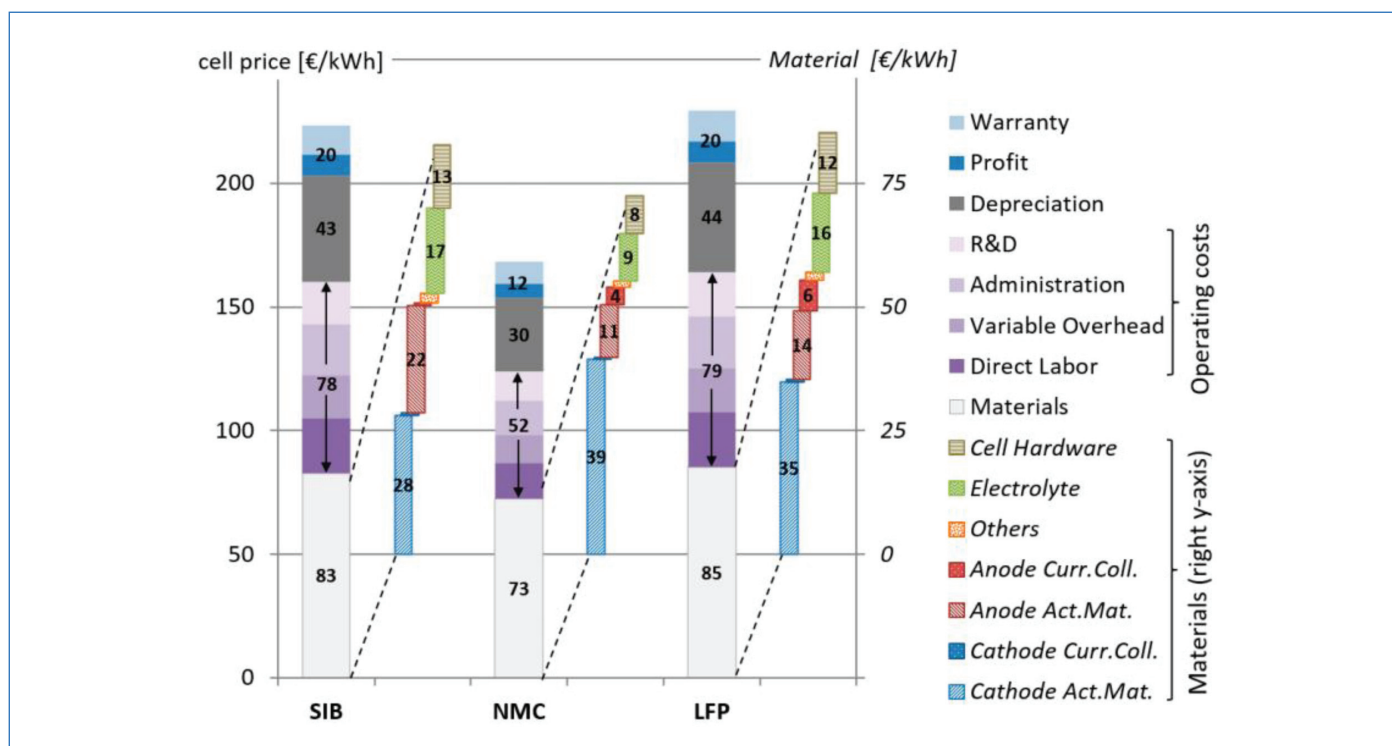


Figure 3 - Décomposition du coût par Wh stocké d'une cellule NIB et comparaison avec des systèmes LIB à base de NMC et LFP [51].

(223 €/kWh pour les NIB contre 168 et 229 €/kWh pour les LIB à base respectivement de NMC et LFP). En effet, le coût ramené au Wh devient moins avantageux pour les NIB compte tenu de leur faible densité d'énergie, comme résumé en figure 3.

Pourtant d'un point de vue commercial, il est fort probable qu'associée à d'autres caractéristiques de performances importantes comme la durée de vie, une bonne capacité à fort courant et une large plage de températures de fonctionnement, la technologie NIB sera bientôt en mesure de pénétrer les marchés commerciaux nouveaux et existants, et ce d'autant que des caractéristiques importantes telles que le faible coût des matériaux, la capacité de stockage et de transport à 0 V et une sécurité intrinsèque exceptionnelle (telle que démontrée récemment par Faradion) représentent de réels avantages de cette technologie vis-à-vis des LIB [5-7, 10-11].

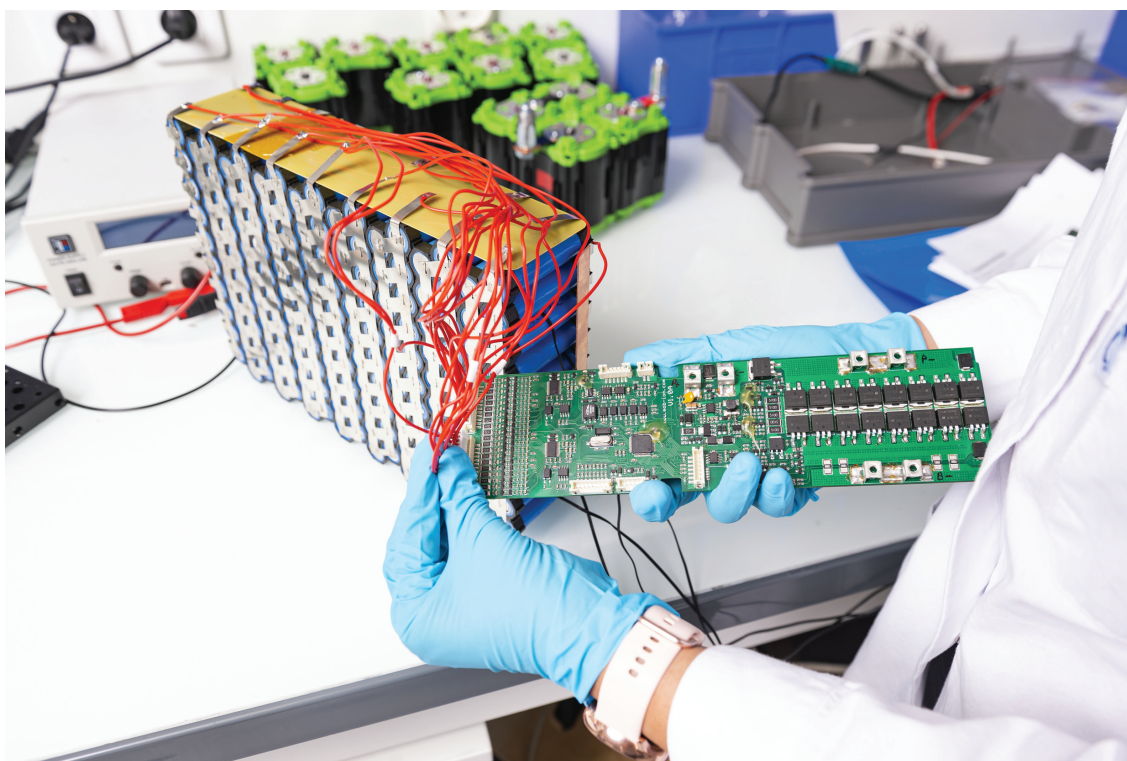
[1] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energy*, **2013**, *110*, p. 252-266.  
 [2] D.A. Stevens, J.R. Dahn, The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, p. A803-A811.  
 [3] [www.energie-rs2e.com/fr](http://www.energie-rs2e.com/fr)  
 [4] T. Broux, F. Fauth, N. Hall, C. Masquelier, L. Croguennec *et al.*, High rate performance for carbon-coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  in Na-ion batteries, *Small Methods*, **2019**, *3*, 1800215.  
 [5] J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swayer, A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ , *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, *6*, A1.  
 [6] J. Barker, C.J. Wright, Storage and/or transport of sodium-ion cells, *WO2016027082A1*, **2016**, p. 1-35.  
 [7] A. Rudola, F. Coowar, R. Heap, J. Barker, Design, performance and commercialization of Faradion's non-aqueous Na-ion battery technology, In *Na-ion Batteries*, L. Monconduit, L. Croguennec (eds), ISTE/John Wiley & Sons, **2021**.  
 [8] C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, *Nat. Commun.*, **2011**, *2*, art. 550.  
 [9] C.D. Wessells, Batteries containing Prussian blue analogue electrodes, In *Na-ion Batteries*, L. Monconduit, L. Croguennec (eds), ISTE/John Wiley & Sons, **2021**.  
 [10] J. Peters, D. Buchholz, S. Passerini, M. Weil, Life cycle assessment of sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, p. 1744-51.  
 [11] A. Bauer, J. Song, S. Vail, W. Pan, J. Barker, Y. Lu, The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1702869.

[12] V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, M.H. Han, T. Rojo, Update on Na-based battery materials. A growing research path, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, p. 2312-37.  
 [13] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 5884-5901.  
 [14] J. Cui, S. Yao, J.-K. Kim, Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, **2017**, *7*, p. 64-114.  
 [15] E. Irisarri, A. Ponrouch, M.R. Palacin, Review-hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, p. A2476-82.  
 [16] E. Irisarri, N. Amini, S. Tennison, C.M. Ghimbeu, J. Gorka *et al.*, Optimization of large scale produced hard carbon performance in Na-ion batteries: effect of precursor, temperature and processing conditions, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, p. A4058-066.  
 [17] L. Li, Y. Zheng, S. Zhang, J. Yang, Z. Shao, Z. Guo, Recent progress on sodium ion batteries: potential high-performance anodes, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, p. 2310-40.  
 [18] E.R. Buiel, A.E. George, J.R. Dahn, Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose, *Carbon N.Y.*, **1999**, *37*, p. 1399-1407.  
 [19] C. Del Mar Saavedra Rios, A. Beda, L. Simonin, C. Ghimbeu Matei, Hard carbon for Na-ion batteries: from synthesis to performance and storage mechanisms, In *Na-ion Batteries*, L. Monconduit, L. Croguennec (eds), ISTE/John Wiley & Sons, **2020**, p. 101-146.  
 [20] Y. Zhao, L.P. Wang, M.T. Sougrati, Z. Feng, Y. Leconte *et al.*, A review on design strategies for carbon based metal oxides and sulfides nanocomposites for high performance Li and Na ion battery anodes, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1601424.  
 [21] C. Matei Ghimbeu, J. Gorka, V. Simone, L. Simonin, S. Martinet, C. Vix-Guterl, Insights on the  $\text{Na}^+$  ion storage mechanism in hard carbon: discrimination between the porosity, surface functional groups and defects, *Nano Energy*, **2018**, *44*, p. 327-335.  
 [22] W. Li, M. Fukunishi, B.J. Morgan, O.J. Borkiewicz, K.W. Chapman *et al.* A reversible phase transition for sodium insertion in anatase  $\text{TiO}_2$ , *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, p. 1836-44.  
 [23] L. Ling, Y. Bai, Z. Wang, Q. Ni, G. Chen *et al.*, Remarkable effect of sodium alginate aqueous binder on anatase  $\text{TiO}_2$  as high-performance anode in sodium ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, p. 5560-68.  
 [24] C.-Y. Chou, M. Lee, G.S. Hwang, A comparative first-principles study on sodiation of silicon, germanium, and tin for sodium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 14843-850.  
 [25] Y. Xu, E. Swaans, S. Basak, H.W. Zandbergen, D.M. Borsa, F.M. Mulder, Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1501436.  
 [26] V.L. Chevrier, G. Ceder, Challenges for Na-ion negative electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, A1011.  
 [27] L.C. Loaiza, L. Monconduit, V. Seznec, Si and Ge-based anode materials for Li-, Na-, and K-ion batteries: a perspective from structure to electrochemical mechanism, *Small*, **2020**, *16*, 1905260.

- [28] H. Zhang, I. Hasa, S. Passerini, Beyond insertion for Na-ion batteries: nanostructured alloying and conversion anode materials, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1702582.
- [29] P.R. Abel, M.G. Fields, A. Heller, C.B. Mullins, Tin-germanium alloys as anode materials for sodium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, p. 15860-867.
- [30] Y. Liu, N. Zhang, L. Jiao, Z. Tao, J. Chen, Ultrasmall Sn nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for sodium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, p. 214-220.
- [31] J. Song, Z. Yu, M.L. Gordin, X. Li, H. Peng, D. Wang, Advanced sodium ion battery anode constructed via chemical bonding between phosphorus, carbon nanotube, and cross-linked polymer binder, *ACS Nano*, **2015**, *9*, p. 11933-941.
- [32] L.E. Marbella, M.L. Evans, M.F. Groh, J. Nelson, K.J. Griffith *et al.*, Sodiation and desodiation via helical phosphorus intermediates in high-capacity anodes for sodium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, p. 7994-8004.
- [33] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik *et al.*, High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 3321-23.
- [34] A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit, Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: an unexpected electrochemical mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 20805-811.
- [35] P.K. Allan, J.M. Griffin, A. Darwiche, O.J. Borkiewicz, K.M. Wiaderek *et al.*, Tracking sodium-antimonide phase transformations in sodium-ion anodes: insights from operando pair distribution function analysis and solid-state NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 2352-65.
- [36] D.-L. Cheng, L.-C. Yang, M. Zhu, High-performance anode materials for Na-ion batteries, *Rare Met.*, **2018**, *37*, p. 167-180.
- [37] A. Darwiche, M.T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit, Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **2013**, *32*, p. 18-21.
- [38] P. Poizat, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*, **2000**, *407*, p. 496-499.
- [39] B.-C. Kim, K. Takada, N. Ohta, Y. Seino, L. Zhang *et al.*, All solid state Li-ion secondary battery with FeS anode, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, p. 2383-87.
- [40] D. Son, E. Kim, T.-G. Kim, M.G. Kim, J. Cho, B. Park, Nanoparticle iron-phosphate anode material for Li-ion battery, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, p. 5875-77.
- [41] J. Fullenwarth, A. Darwiche, A. Soares, B. Donnadiou, L. Monconduit, NiP<sub>3</sub>: a promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, p. 2050-59.
- [42] L. Shao, R. Ma, K. Wu, M. Shui, M. Lao *et al.*, Metal carbonates as anode materials for lithium ion batteries, *J. Alloy. Compd.*, **2013**, *581*, p. 602-609.
- [43] M.T. Sougrati, A. Darwiche, X. Liu, A. Mahmoud, R.P. Hermann *et al.*, Batteries transition-metal carbodiimides as molecular negative electrode materials for lithium- and sodium-ion batteries with excellent cycling properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 5090-95.
- [44] F. Wu, C. Zhao, S. Chen, Y. Lu, Y. Hou *et al.*, Multi-electron reaction materials for sodium-based batteries, *Mater.Today*, **2018**, *21*, p. 960-973.
- [45] F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm, Conversion reactions for sodium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, p. 15876-887.
- [46] M.G. Boebinger, D. Yeh, M. Xu, B.C. Miles, B. Wang *et al.*, Avoiding fracture in a conversion battery material through reaction with larger ions, *Joule*, **2018**, *2*, p. 1783-99.
- [47] N. Zhang, X. Han, Y. Liu, X. Hu, Q. Zhao, J. Chen, 3D porous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanocomposite as high-performance anode material of Na-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1401123.
- [48] Y. Zhang, Q. Zhou, J. Zhu, Q. Yan, S.X. Dou, W. Sun, Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*, 1702317.
- [49] Y. Dou, Y. Wang, D. Tian, J. Xu, Z. Zhang *et al.*, Atomically thin Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheet-coated stainless steel mesh with enhanced capacitive Na<sup>+</sup> storage for high-performance sodium-ion batteries, *2D Mater.*, **2017**, *4*, 015022.
- [50] Z. Ma, Y. Lyu, H. Yang, Q. Li, B. Guo, A. Nie, Systematic investigation of the Binder's role in the electrochemical performance of tin sulfide electrodes in SIBs, *J. Power Sources*, **2018**, *401*, p. 195-203.
- [51] J. Peters, A. Peña Cruz, M. Weil, Exploring the economic potential of sodium-ion batteries, *Batteries*, **2019**, *5*, 10.

**Lorenzo STIEVANO**, professeur, **Moulay Tahar SOUGRATI**, ingénieur de recherche CNRS et **Laure MONCONDUIT\***, directrice de recherche CNRS, ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, et Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), CNRS, Amiens.

\* laure.monconduit@umontpellier.fr



#### Module de batterie sodium-ion destiné à un scooter électrique.

Fabriquées par Tiamat, startup du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), les cellules Na-ion sont assemblées en module et reliées à une carte. Elles seront emboîtées dans un bac batterie gris (à l'arrière-plan) pour alimenter un scooter.

© Cyril FRESILLON/Tiamat/CNRS Photothèque.