

Introduction

Laure MONCONDUIT¹ et Laurence CROGUENNEC²

*¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université
de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France*

² CNRS, ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Pessac, France

1.1. Pourquoi les batteries Na-ion ?

Les changements climatiques et les contraintes liées aux ressources fossiles conduisent à l'exploration de ressources vertes et durables issues des énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique, marémotrice et géothermique), dont le stockage est donc devenu une question cruciale ces dernières années. Ce besoin de moyens de stockage de l'énergie à grande échelle a stimulé la recherche sur les batteries Li-ion (LIB), reconnues comme le système de stockage électrochimique de l'énergie ayant la plus forte densité d'énergie depuis leur première commercialisation en 1991. Aujourd'hui, les LIB dominent toujours le marché en tant que source d'énergie élevée pour les appareils électroniques portables. L'abondance limitée (figure I.1) et surtout la distribution inégale du lithium, ajoutées à la demande croissante de stockage de l'énergie électrique, pourraient augmenter le coût du lithium et mettre en péril sa durabilité. Près de 25 % des réserves de lithium devraient être épuisées par le secteur des véhicules électriques (VE) d'ici 2050 (Vikström *et al.* 2013). De plus, l'approvisionnement en lithium est concentré dans quelques régions, principalement en Amérique du Sud et en Australie. Seules quelques entreprises dominent le marché du lithium, telles qu'Albemarle (ALB US), Rockwood Lithium, SQM (SQM US), FMC (FMC US) et Chengdu Tianqi (Chine). En conséquence, le prix du carbonate de lithium (Li_2CO_3) ne cesse de croître et devrait encore augmenter de façon spectaculaire avec la croissance du marché des VE. Le recyclage permettrait de maintenir le niveau d'approvisionnement en lithium avec un taux de recyclage de 50 à 100 % pour 2050. Depuis 2006, Umicore a une filière recyclage pour les batteries lithium-ion (Li-ion) et nickel-hydrure métallique

(NiMH) pour tous types d'applications. Ils sont maintenant capables de recycler le lithium extrait des déchets de LIB grâce aux techniques de pyroméallurgie et hydroméallurgie. Entre autres actions, Eramet, Suez et BASF ont formé une alliance soutenue par l'Europe pour un programme de recherche innovant visant à recycler les LIB des véhicules électriques usagés et les matériaux actifs tels que le lithium, le nickel et le cobalt sous une forme suffisamment pure pour être réutilisée dans une nouvelle batterie¹.

Cette situation a accru la nécessité d'explorer des chimies alternatives de batteries. Le sodium (Na) est le sixième élément le plus abondant dans la croûte terrestre ($\approx 2,6\%$), et des ressources illimitées sont disponibles dans l'eau de mer (figure I.1).

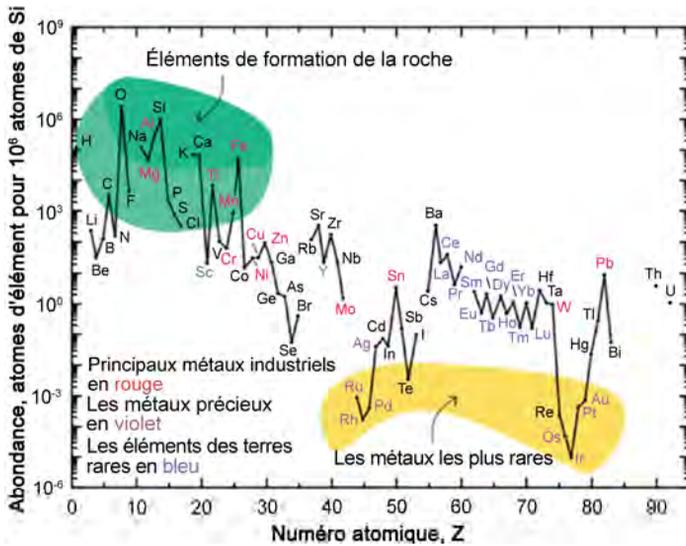


Figure I.1. Abondance d'éléments dans la croûte terrestre (Pan et al. 2013)

Le sodium est le deuxième métal alcalin le plus léger et le plus petit après le lithium (1,02 Å pour Na^+ versus 0,76 Å pour Li^+) ; cependant, son rayon ionique plus important peut entraîner une faible cinétique de réaction dans les matériaux d'électrode couramment utilisés dans les LIB, tels que les oxydes lamellaires et le graphite, ce qui se traduit généralement par une capacité et une vitesse de réaction plus faibles et une mauvaise stabilité en cyclage. En outre, le potentiel d'oxydo-réduction standard du Na ($-2,71$ V par rapport au ENH) plus élevé que celui du Li ($-3,04$ V par rapport au ENH) et son poids atomique plus élevé représentent d'autres inconvénients lorsque l'on considère les batteries à ions Na^+ (NIB), car ils sont à l'origine de densités d'énergie plus faibles.

1. <https://www.basf.com/fr/fr/media/Communiques-de-presse-France>.

Les composés d'intercalation de type oxydes lamellaires de Na ont été étudiés pour la première fois dans les années 1980 (Delmas *et al.* 1981) et ont refait surface depuis 2012 en tant qu'électrode positive des NIB développées comme systèmes alternatifs de stockage électrochimique de l'énergie à grande échelle et à température ambiante (Kim *et al.* 2012). D'énormes travaux de recherche ont été menés au début des années 2000 de façon à rendre possible l'utilisation du graphite à l'électrode négative des NIB (Stevens et Dahn 2001), sans succès, ce qui a ensuite conduit au développement de carbones durs (désordonnés) à l'électrode négative des NIB. Les NIB ont fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années, et sont maintenant reconnues comme l'alternative la plus prometteuse aux LIB, en particulier pour les applications nécessitant le stockage d'énergie à grande échelle. Beaucoup d'efforts ont été notamment consacrés au développement de nouveaux matériaux d'électrodes et d'électrolytes pour les NIB à hautes performances.

Dans cet ouvrage, nous résumons les progrès les plus récents et les principaux défis encore à relever dans ce domaine : il s'agit 1) de développer des matériaux d'électrodes positives et négatives, des oxydes lamellaires aux matériaux de type polyanioniques pour les électrodes positives (chapitres 1 et 2), en passant par les carbones et les alliages pour les électrodes négatives (chapitres 3 et 4), mais aussi de nouveaux liants, additifs et formulations d'électrodes ; 2) de proposer de nouveaux électrolytes, des électrolytes liquides et solides qui sont actuellement utilisés dans les NIB, mais aussi de porter une attention toute particulière à ceux basés sur les liquides ioniques (LI) (chapitre 5) ; et 3) de progresser dans la compréhension de la formation et de l'évolution de la couche de passivation se formant à l'interface électrode/électrolyte (*Solid Electrolyte Interphase*, SEI) lors du cyclage des NIB (chapitre 6). Une attention particulière a été accordée à la compréhension des processus de sodiation/désodiation et des phénomènes de vieillissement. La maturité de la technologie LIB et la compréhension qu'on en a acquis aident énormément, et permettront de parvenir à un développement rapide des NIB. Les deux derniers chapitres (7 et 8) sont consacrés à la démonstration que la technologie NIB est non seulement une alternative viable aux LIB, mais qu'elle est également compétitive en termes de coût, de performance et de sécurité et qu'elle est déjà développée pour être introduite rapidement sur le marché.

1.2. Le développement de matériaux d'électrodes et d'électrolytes performants pour les NIB

1.2.1. Les électrodes positives

Les deux premiers chapitres sont consacrés aux électrodes positives et négatives d'une NIB. Parmi les matériaux les plus étudiés comme future électrode positive pour les NIB figurent les matériaux de types polyanioniques, les oxydes lamellaires, les analogues au bleu de Prusse et les composés organiques.

Avec leur grande capacité théorique et conduction ionique, les oxydes de métaux de transition de structure lamellaire sont probablement les matériaux d'électrodes positives les plus prometteurs. Il est intéressant de mentionner que les réactions de désintercalation/intercalation des alcalins dans les composés lamellaires ont été étudiées pour la première fois dans l'oxyde lamellaire Na_xCoO_2 (Braconnier *et al.* 1981 ; Delmas *et al.* 1981) avant la démonstration de la lithiation/délithiation dans les oxydes lamellaires lithiés. Cette structure peut présenter une grande versatilité d'empilements en jouant sur la composition en métaux de transition 3d et en sodium, ce qui permet de moduler leurs propriétés électrochimiques. Leurs performances et les défis qui restent à relever sont détaillés dans le chapitre 1.

Bien qu'ils délivrent une capacité spécifique bien inférieure à celle des oxydes lamellaires, les composés polyanioniques représentent également une classe de matériaux d'électrodes positives importante à considérer pour les NIB. En effet, ils sont caractérisés par une tension de fonctionnement élevée, une excellente stabilité chimique et une longue durée de vie. Il existe également un large éventail de structures et de compositions, avec, comme pour les oxydes lamellaires, la possibilité d'adapter considérablement la tension de fonctionnement, et donc la densité d'énergie en faisant varier la nature du couple d'oxydo-réduction impliqué. Aujourd'hui, les matériaux les plus attractifs sont des phosphates de vanadium, caractérisés par deux structures différentes, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Le chapitre 2 montre la versatilité de ces familles de composés, en mettant en évidence leurs différences, leurs propriétés et les défis à relever pour leur développement dans les prochaines générations de NIB.

1.2.2. Les électrodes négatives

Les matériaux carbonés présentent un grand intérêt en tant qu'électrodes négatives en raison de leur faible coût et de leur faible impact environnemental, ainsi que de leur excellente stabilité électrochimique. Le graphite est l'électrode négative classiquement utilisée dans les LIB. Il présente une faible tension de fonctionnement et une capacité spécifique de 370 mAh.g basée sur l'intercalation réversible du Li entre les couches de graphène. En raison de l'instabilité thermodynamique de la formation du stade 1 lors de l'intercalation du sodium dans le graphite (Na-GIC), celui-ci a rapidement été abandonné comme électrode négative dans les NIB, au profit des carbonés durs. Plus récemment, il a néanmoins été démontré que lorsque l'électrode de graphite est utilisée avec des électrolytes à base d'éthers linéaires, la co-intercalation des molécules d'éthers avec les ions Na^+ est observée et celle-ci s'avère bénéfique et permet l'obtention de performances acceptables en cyclage (Kim *et al.* 2015).

Comme l'utilisation du graphite en tant qu'électrode négative des NIB a échoué, des matériaux carbonés non graphitiques tels que le carbone dur et le carbone mou ont été

largement étudiés comme alternatives (Dahbi *et al.* 2014). Le chapitre 3 aborde les principales voies de synthèse utilisées pour préparer les carbones durs et l'impact des précurseurs et conditions de synthèse sur leurs propriétés. Les relations entre ces conditions de synthèse et les propriétés électrochimiques sont examinées en détail, en mettant un accent particulier sur le mécanisme de stockage du sodium, qui fait toujours l'objet de débats dans la littérature.

Les oxydes métalliques ont également été étudiés de manière intensive en tant qu'alternatives potentielles au carbone. En raison de leur faible tension de fonctionnement, de leur faible coût et de leur impact environnemental réduit, des oxydes à base de titane ont été largement étudiés. Les composés de conversion basés sur les oxydes métalliques, et étendus aux sulfures, phosphures, fluorures, etc., ont aussi récemment attiré l'attention en raison de leur grande capacité spécifique impliquant l'échange de plus d'un électron par métal de transition. Ces matériaux de conversion MX_n (M actif (X) ou inactif (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Mo) vis-à-vis de Na et X = O, S, P, Ge, Sn, Sb, etc.) seront décrits au chapitre 4. Des capacités théoriques élevées, supérieures à celles obtenues pour les matériaux à base de carbone, sont également prévues pour les phases d'alliage riches en Na (d'après le diagramme de phase de la plupart des éléments du bloc p avec Na). Le silicium, qui est le matériau d'alliage le plus étudié pour les LIB en raison de sa capacité spécifique théorique extrêmement élevée, s'est révélé quasi inactif par rapport au Na. En revanche, les éléments des groupes 14 et 15 comme Ge, Sn, P et Sb peuvent présenter un excellent comportement électrochimique, parfois meilleur que dans les LIB, même s'ils présentent tous une très importante expansion de volume lorsqu'ils forment les alliages avec du Na.

1.2.3. Les électrolytes et l'interphase solide avec l'électrolyte

Les électrolytes sont essentiels pour le bon fonctionnement de toute technologie de batterie. Un effort particulier est porté depuis plusieurs années sur la minimisation des réactions de l'électrolyte à l'interface électrolyte/électrode et en conséquence sur l'amélioration des performances et de la sécurité. Les premières études ont porté sur des électrolytes préparés à partir de mélanges de carbonates d'alkyles classiques, en combinaison avec différents sels de Na (Ponrouch *et al.* 2012). Leur viscosité, leur conductivité ionique, leur stabilité thermique et électrochimique ont été évaluées pour établir certaines tendances intrinsèques afin d'identifier les premières formulations d'électrolytes présentant le plus large éventail d'applicabilité pour les NIB.

Plus récemment, les liquides ioniques (IL), définis comme des sels fondus à température ambiante, composés principalement de cations organiques et d'anions (in)organiques et présentant une grande variété de structures, ont été proposés comme alternatives pour le développement d'électrolytes optimisés. En effet, les IL offrent des propriétés

physiques et chimiques uniques associées à une faible volatilité qui les rendent extrêmement intéressants pour le développement d'électrolytes à plus haute stabilité électrochimique et thermique. Le chapitre 5 présente les principaux électrolytes développés à base d'IL pour les NIB.

Le concept d'interphase solide avec l'électrolyte (SEI), qui se forme à partir du contact de l'électrode avec l'électrolyte, a été introduit pour la première fois par Peled (1979) et a ensuite été largement accepté dans la communauté des LIB. Ce concept a ensuite été logiquement étendu aux NIB, étant donné que la nature des électrodes et de l'électrolyte est chimiquement proche. Le chapitre 6 décrit la formation de la SEI dans les NIB ; celle-ci doit permettre une passivation de la surface de l'électrode et être stable lors du cyclage afin d'obtenir de bonnes performances au cours de la vie de la batterie. Bien que la couche de SEI et sa formation aient été intensément étudiées au cours des dernières décennies, elle est encore considérée, même au sein des LIB, comme mal comprise car elle dépend de nombreux paramètres tels que la composition de l'électrolyte, la nature des électrodes et les conditions de cyclage. En outre, en ce qui concerne les NIB, il n'existe à ce jour que quelques rapports traitant des aspects fondamentaux de la chimie de la SEI. Des travaux récents ont montré que même si les connaissances provenant des LIB sont utiles pour comprendre les modifications des interfaces électrolyte/électrode, un transfert direct des connaissances des LIB vers les NIB n'est pas garanti. En effet, de nombreux paramètres doivent être pris en compte : le potentiel standard plus élevé de Na^+/Na que celui de Li^+/Li ($\sim 0,33$ V), la plus grande solubilité des carbonates de la SEI dans les NIB, l'énergie de désolvatation plus faible des ions Na^+ , la couche de coordination plus grande du Na^+ , la réactivité plus élevée du Na^+ dans l'eau, etc. (Eshetua *et al.* 2019). Ces différentes caractéristiques qui contrôlent la nature et la stabilité de la SEI dans les NIB sont décrites en détail au chapitre 6.

1.3. Commercialisation future des NIB

Bien que les batteries LIB soient incontestablement leaders du stockage électrochimique de l'énergie, leurs coûts restent élevés et dépendent de la demande qui augmente de façon continue et exponentielle. En revanche, grâce à l'abondance du sodium, le prix des NIB pourrait être maintenu même avec une forte demande de stockage d'énergie. En outre, en raison de la similitude de leur composition chimique, la technologie développée pour les LIB devrait pouvoir être transférée rapidement aux NIB et être facilement mise à l'échelle. La commercialisation à grande échelle et la production de masse des NIB dépendront toujours des développements, des optimisations et de l'acceptation du marché (Bauer *et al.* 2018). Les chapitres 7 et 8 sont consacrés à la présentation des principales avancées réalisées par les sociétés Natron et Faradion pour développer et faire passer les NIB de l'échelle du laboratoire à celle du prototype et de la batterie commercialisée.

Natron développe des NIB à base de bleu de Prusse. Le chapitre 7 fournit une introduction pratique à l'utilisation du bleu de Prusse et de ses analogues (PBA) comme électrodes dans les NIB. Les propriétés physiques et électrochimiques des électrodes à base de PBA et leur utilisation dans les batteries sont décrites, et leurs performances comparées à l'état de l'art commercial. La structure cristallographique ouverte des PBA leur permet de fonctionner à haut régime, tout en maintenant une longue durée de vie. Des capacités supérieures à 150 mAh.g à des potentiels supérieurs à 3 V par rapport au sodium sont atteintes, ce qui les placent parmi les électrodes positives présentant les plus hautes densités d'énergie des NIB. La première commercialisation de batteries à base de PBA a été réalisée en 2019.

Faradion collabore avec des partenaires commerciaux pour produire des quantités importantes de matériaux actifs optimisés, d'électrolytes et d'électrodes à incorporer dans des prototypes de batteries NIB. La technologie est basée sur un électrolyte non aqueux et une électrode positive de type oxyde de nickel lamellaire couplée à une électrode négative de type carbone dur. En raison de la proximité de ces électrodes avec celles utilisées dans les LIB, ces batteries prototypes NIB peuvent être fabriquées sur des lignes de fabrication Li-ion préexistantes, ce qui devrait accroître la rentabilité. Des prototypes de batteries type *pouch cell* de 12 Ah délivrant une énergie spécifique supérieure à 140 Wh.kg ont été produits ; une énergie spécifique plus élevée est annoncée dans un avenir proche (chapitre 8).

Le développement de ces technologies NIB très prometteuses par les entreprises de batteries émergentes et proactives du monde entier devrait accélérer l'adoption des NIB dans de nombreux nouveaux marchés et dans de nouvelles applications.

1.4. Bibliographie

- Bauer, A., Song, J., Vail, S., Pan, W., Barker, J., and Lu, Y. (2018). The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies. *Adv. Energy Mater.*, 8, 1702869.
- Braconnier, J.J., Delmas, C., Fouassier, C., and Hagemuller, P. (1981). Comportement électrochimique des phases Na_xCoO_2 . *Materials Research Bulletin*, 15(12), 1797–1804.
- Dahbi, M., Yabuuchi, N., Kubota, K., Tokiwac, K., and Komaba, S. (2014). Negative electrodes for Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 15007–15028.
- Delmas, C., Braconnier, J.-J., Fouassier, C., and Hagemuller, P. (1981). Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ionics*, 3–4, 165.
- Delmas, C. (2018). Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research. *Adv. Energy Mater.*, 8(17), 1703137.

- Eshetua, G.-G., Diemant T., Hekmatfar, M., Grugeon, S., Behma, R., Laruelle, J., Armand, S., and Passerini, M., (2019). The scale-up and commercialization of nonaqueous na-ion battery technologies. *Nano Energy*, 55, 327–340.
- Kim, H., Jihyun Hong, J., Yoon, G., Kim, H., Park, K.-Y., Park, M.-S., Yoon W.-S., and Kang, K. (2015). Sodium intercalation chemistry in graphite. *Science Energy Environ. Sci.*, 8, 2963–2969.
- Kim, S.-W., Seo, D.-H., Ma, X., Ceder, G., and Kang K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2, 710.
- Pan, H., Hu, Y.S., and Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 6, 2338.
- Peled, E., (1979). The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—The solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12), 2047.
- Ponrouch, A., Marchante, E., Courty, M., Tarascon, J.-M., and Palacin, M.R. (2012). In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 5, 8572.
- Stevens, D.A. and Dahn, J.R. (2001). The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *J. Electrochem. Soc.*, 148, A803.
- Vikström, H., Davidsson, S., and Höök, M. (2013). Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energy* 110, 252.