

ADS DE CHIMIE

THÈME : ALTERNATIVES AUX BATTERIES LI-IONS

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les batteries au sodium : où en sommes-nous des électrodes négatives ? », p 29 à 35, l'Actualité Chimique n°464, juillet-août 2021.

Article n°2 : « Avancées et perspectives dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie (batteries) », p 188 à 197, extrait de livre, 2022.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les alternatives aux batteries Li-ions ; avantages et inconvénients » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

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 Li_2CO_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 Na^+ contre $0,76 \text{ \AA}$ pour 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 Na^+/Na ($-2,71 \text{ V vs. SHE}$) que Li^+/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 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

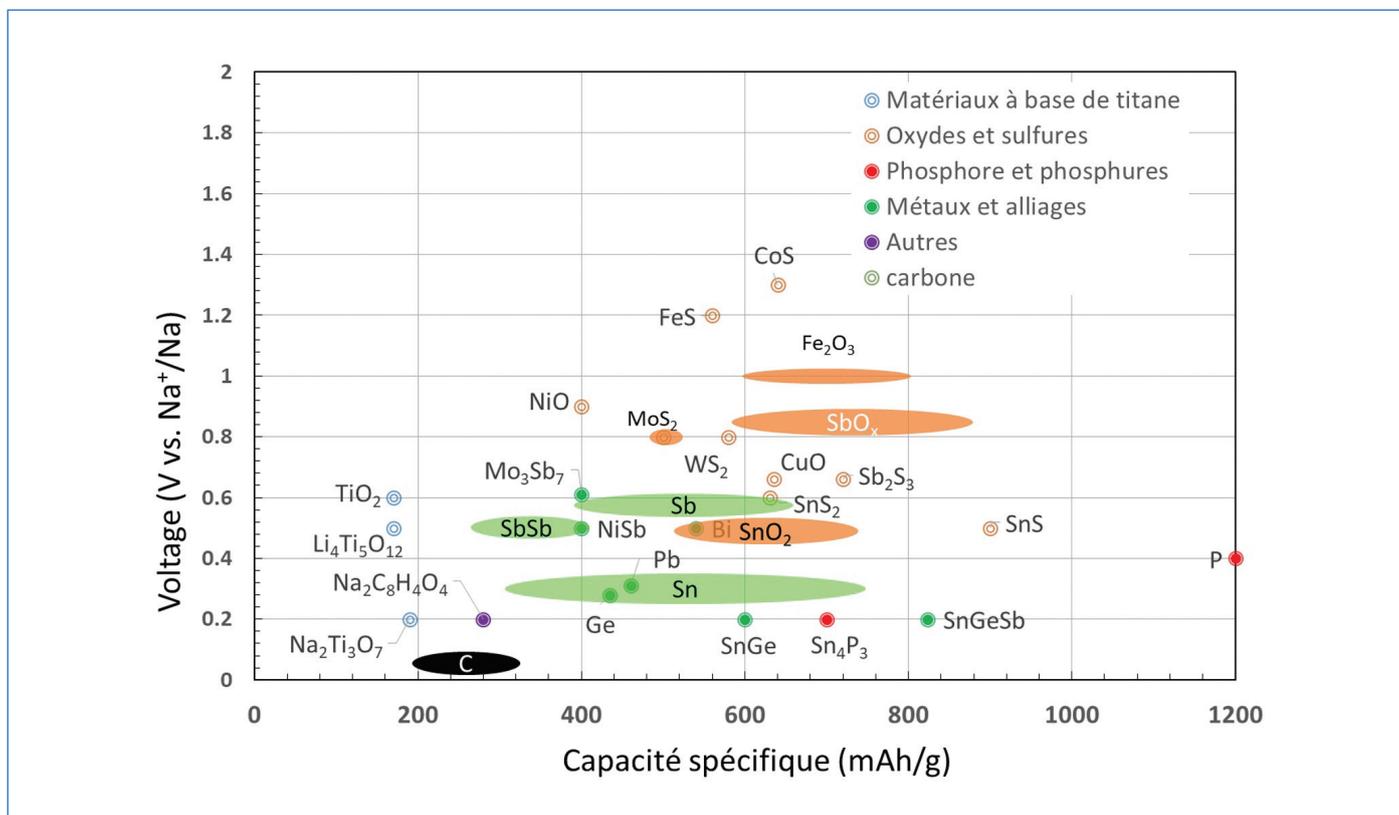


Figure 1 - Potentiel moyen et capacité gravimétrique des différents matériaux d'électrodes négatives pour NIB [17].

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⁺/Na supérieur d'environ 0,3 V à celui de Li⁺/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⁻¹, 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⁻¹ 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 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 TiO_2 jusqu'aux phases déjà sodiées (et lithiées) comme le ramsdellite $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, le NaTiO_2 lamellaire ou la phase spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Dans le cas de 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 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 TiO_2 et de la formulation d'électrode, leur optimisation permettant d'atteindre une capacité stable de 180 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 mAh g^{-1} (via l'intercalation de 2 Na^+ impliquant la réduction de deux tiers du Ti^{4+} en 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]. NaTiO_2 à base de Ti^{3+} est aussi un matériau d'intercalation prometteur pour NIB grâce à la désintercalation possible d'environ la moitié de ses ions Na^+ permettant une capacité réversible de 152 mAh g^{-1} , avec une excellente cyclabilité même à régime élevé.

Chalcogénures d'éléments de transition

Les chalcogénures de métaux de transition, de formule MX_2 (X : chalcogène), ont généralement une structure lamellaire qui peut accueillir des cations tels que 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 Na_xMX_2 , suivie d'une réaction de conversion, qui produit des composites nanostructurés de Na_2X 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. 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 Na^+ nécessitant parfois une réorganisation des feuillets afin de réduire leur énergie de surface. La faible conductivité électronique et ionique du 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 M_{n+1}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 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 mAh g⁻¹ pour 100 cycles [25]. Le germanium, lui, s'allie au Na pour former le NaGe, correspondant à une capacité théorique de 369 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 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 (Si₆OH₃H₃) ou de germananes (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 Na⁺. Ces propriétés amènent un excellent maintien de la capacité (Si : 300 mAh g⁻¹; Ge : 500 mAh g⁻¹).

Étain

Concernant l'étain, Na₁₅Sn₄ 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 mAh g⁻¹ après 500 cycles à 1 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 Na₃P à environ 0,4 V vs. Na⁺/Na, ce qui en fait un « super » candidat d'anode avec une capacité théorique de 2 596 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 (~ 10⁻¹⁴ 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 2 134 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 ³¹P et ²³Na et DRX, montrant que la sodiation du phosphore noir s'opère par la formation réversible d'une structure du Na_xP amorphe (hélices de P) et d'un nouveau polymorphe Na₃P, 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 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 Na_xSb amorphes intermédiaires, capables de minimiser les effets des changements volumiques [34]. Par analyse PDF *operando* et de spectroscopie RMN ²³Na, 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 Na₃V₂(PO₄)₃/rGO comme électrodes négative et positive, respectivement, offrant une capacité réversible de ~ 400 mAh g⁻¹ (/g pour l'électrode négative) à 100 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 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

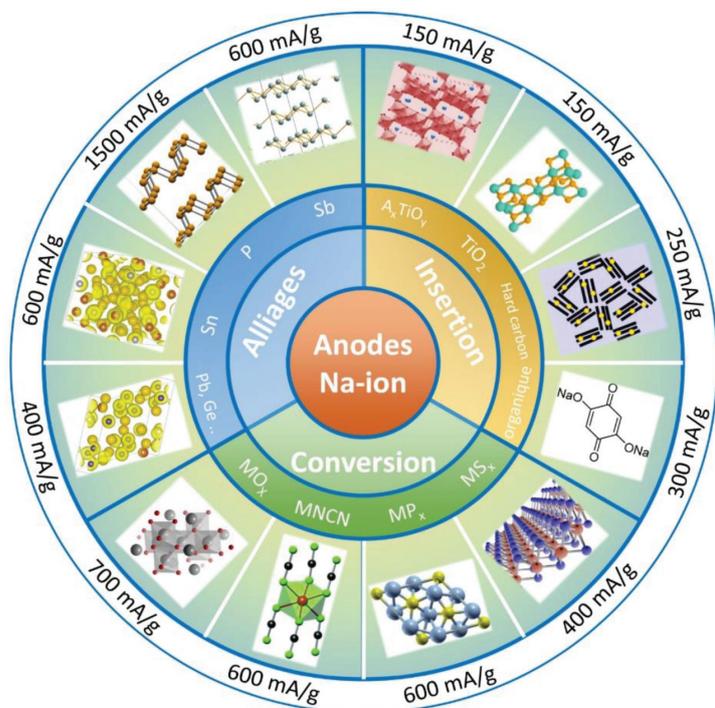
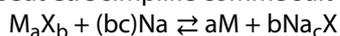


Figure 2 - Les principales familles de matériaux d'électrodes négatives pour les NIB.

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'aggrégation 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

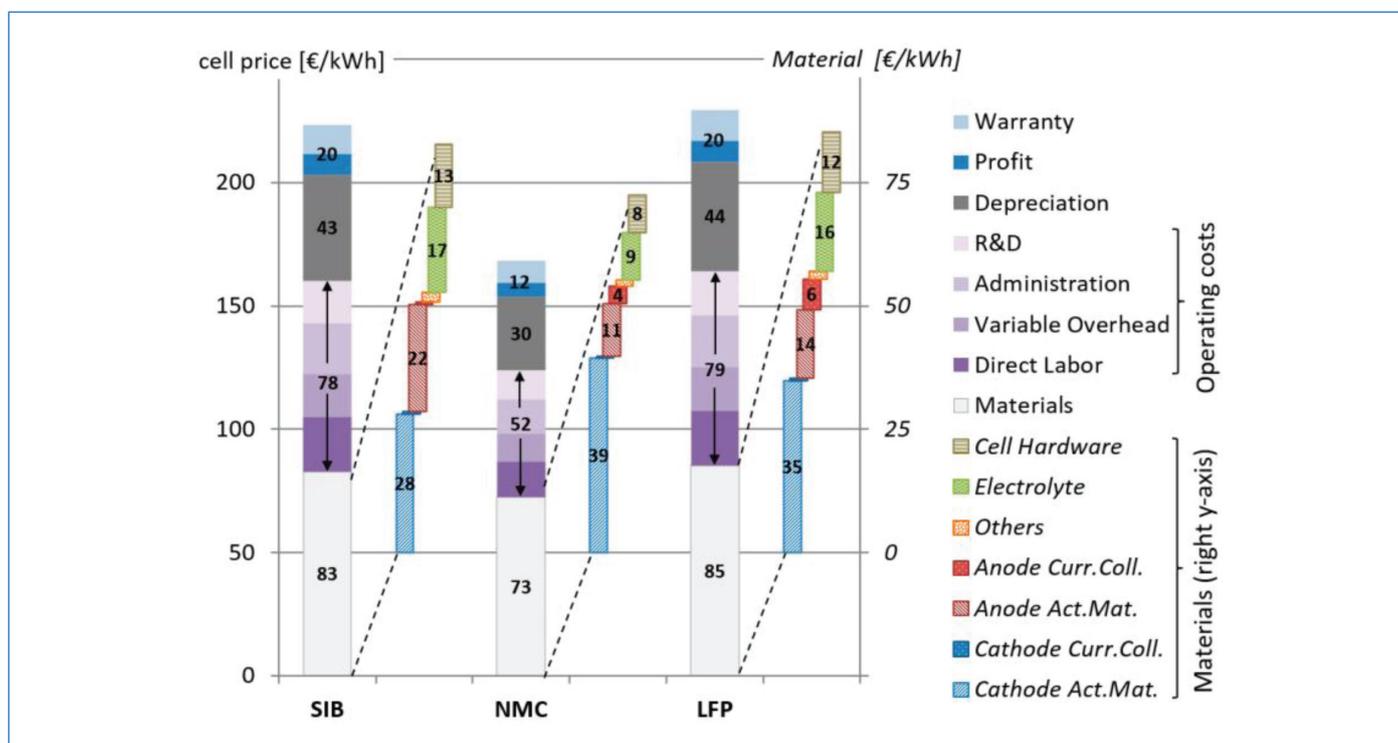


Figure 3 - Décomposition du coût par Wh stocké d'une cellule NIB et comparaison avec des systèmes LIB à base de NMC et LFP [51].

(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].

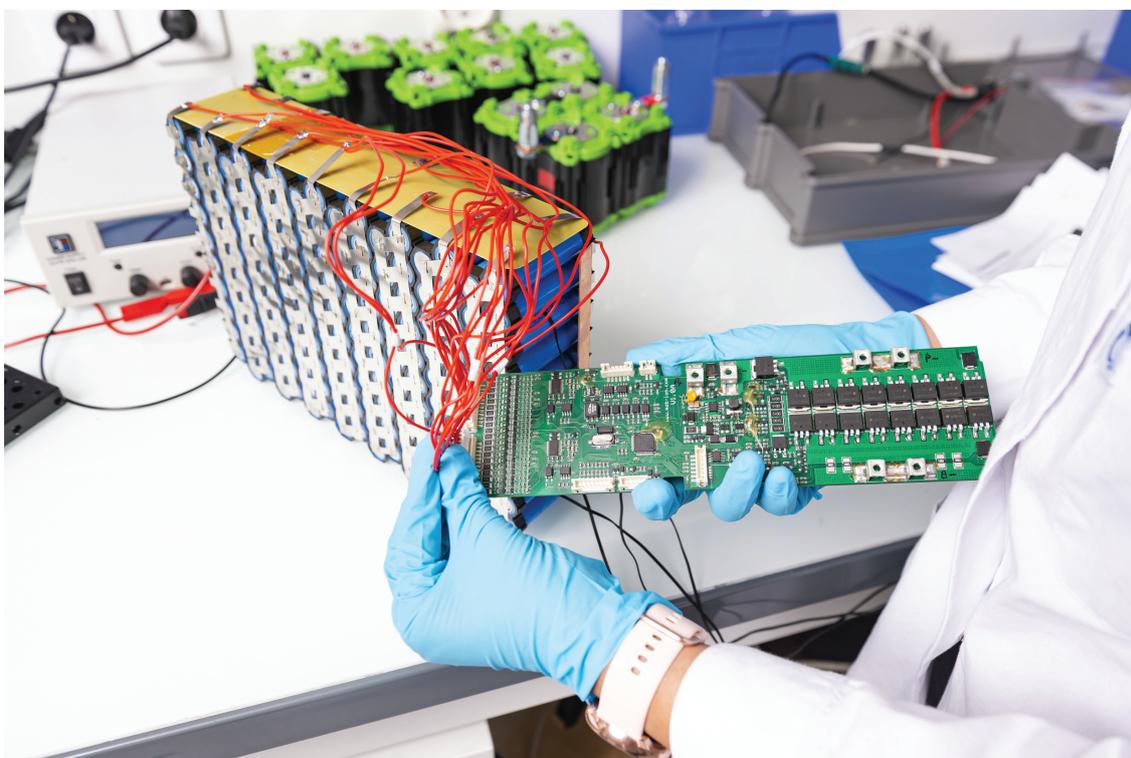
[1] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energy*, **2013**, *110*, p. 252-266.
 [2] D.A. Stevens, J.R. Dahn, The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, p. A803-A811.
 [3] www.energie-rs2e.com/fr
 [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 NaVPO_4F , *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 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 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 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, NiP₃: 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 γ -Fe₂O₃@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 Co₃O₄ nanosheet-coated stainless steel mesh with enhanced capacitive Na⁺ 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.

Avancées et perspectives dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie (batteries)

Dominique Larcher est professeur de chimie à l'Université de Picardie – Jules Verne où il mène des recherches dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie : réactions d'alliage, synthèses bio-assistées, systèmes électrochimiques aqueux [Laboratoire de réactivité et de chimie des solides (LRCS) – UMR CNRS 7314, Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E¹) – FR CNRS 3459].

Après un bref rappel sur les batteries où nous positionnerons les systèmes au lithium dans le panorama général (ex : Li vs. Pb) ainsi que vis-à-vis du domaine d'application (mobilité vs. stationnaire), nous rappellerons quelques jalons historiques des batteries Li-ion, leurs avantages et leurs inconvénients. Nous passerons ensuite en revue les différentes options actuellement à l'étude en vue d'améliorer ces systèmes et les systèmes alternatifs en développement. Deux de ces options (les batteries Na-ion et les batteries

dites « tout-solide ») feront l'objet d'une description plus détaillée.

1 Un bref aperçu de la situation actuelle

1.1. Quelles sont les technologies les plus utilisées (Pb vs. Li) ?

En termes de quantité d'énergie stockée, c'est toujours la batterie au plomb (Lead Acid) qui est la technologie la plus vendue, mais, depuis quelques années, les batteries lithium-ion (Li-ion) sont en très forte progression (**Figure 1**). En termes de marché,

1. www.energie-rs2e.com/fr

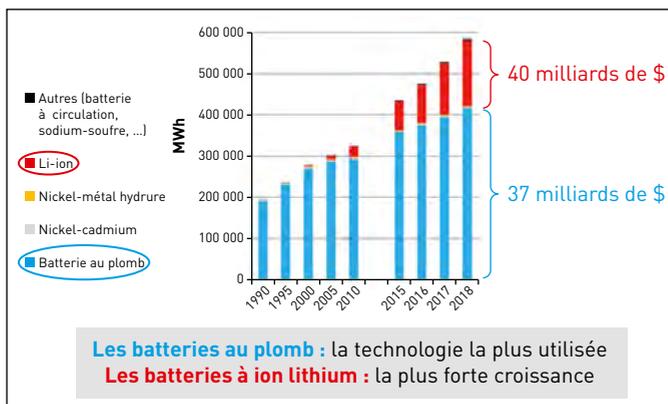


Figure 1

Évolution, depuis 1990, du marché des accumulateurs.

Source : Avicenne Energy, 2019.

les batteries au plomb et les batteries Li-ion représentent chacune, en 2018, à peu près 40 milliards de dollars.

1.2. Mobilité vs. stationnaire

Alors que les batteries Li-ion alimentent la quasi-totalité des transports électriques (voitures, trottinettes, vélos, bus...) et de l'électronique portable (téléphones, ordinateurs, tablettes...), le stockage stationnaire² de l'énergie se fait essentiellement par pompage hydro-électrique³ (« *Pumped Storage Hydropower* », PSH). Le stockage électrochimique ne

représente que 1 % de la totalité de l'énergie stationnaire stockée à l'échelle mondiale, toutes technologies de batteries confondues. Cependant, les batteries Li-ion constituent maintenant la technologie prépondérante dans les nouvelles installations de stockage stationnaire d'énergie, hors PSH.

2 Histoire, avantages et inconvénients des batteries Li-ion

2.1. Fonctionnement d'une batterie lithium-ion (Li-ion)

Le plus souvent, le graphite constitue le matériau actif de l'électrode négative d'une batterie Li-ion, tandis que le matériau actif de l'électrode positive est généralement un oxyde (ex : LiCoO_2 , LiMn_2O_4) ou un phosphate (ex : LiFePO_4) d'un métal de transition. Grâce à leurs structures électroniques et cristallines adaptées, les ions Li^+ peuvent être extraits et insérés dans ces matériaux. Ainsi, les deux

2. Stockage stationnaire : en opposition au stockage dédié aux applications mobiles (transports, électronique portable...).

3. Pompage hydroélectrique : technique qui consiste à convertir l'énergie électrique en alimentant des pompes qui font remonter de l'eau d'un point bas vers un bassin d'accumulation (point haut). L'énergie électrique est ainsi convertie et stockée sous forme mécanique potentielle.

matériaux actifs d'une batterie Li-ion échangent des ions Li^+ , qui migrent par l'intermédiaire d'un électrolyte⁴ liquide anhydre baignant l'ensemble des constituants de la batterie. Cet électrolyte est un solvant liquide organique (et donc inflammable) dans lequel est dissous de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). Cet échange d'ions s'accompagne d'un échange d'électrons entre les deux électrodes, électrons qui sont captés *via* des collecteurs de courant constitués de fines feuilles métalliques d'aluminium (électrode positive) et de cuivre (électrode négative) (Figure 2).

En 2019, le prix Nobel de chimie a été attribué à J. Goodenough, S. Whittingham et A. Yoshino pour avoir proposé et développé le concept de la batterie Li-ion à partir des années 1970.

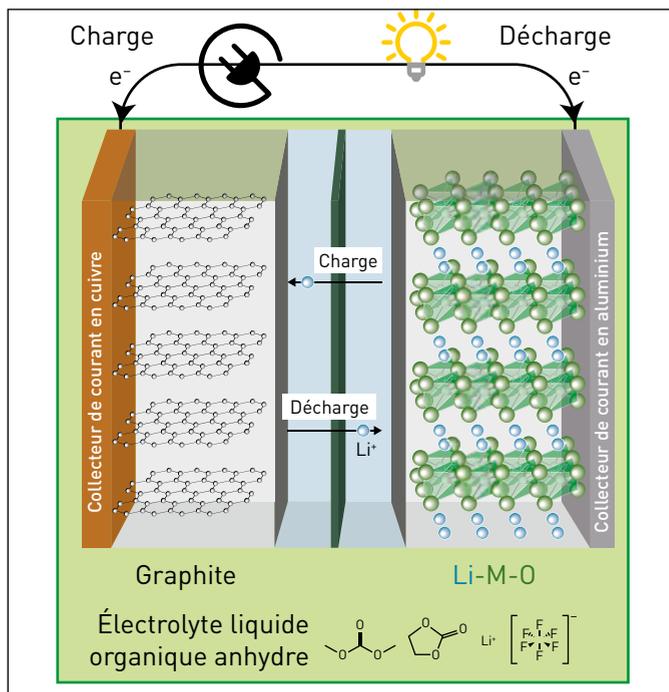


Figure 2

Principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion (Li-ion).

2.2. Les avantages des batteries lithium-ion

Depuis leur première commercialisation (1991), la densité d'énergie des batteries Li-ion (Wh/kg ou Wh/L) a été multipliée par 3 à 3,5 (Figure 3), ce qui constitue une progression très rapide en regard de l'évolution des autres technologies de batteries. Actuellement, c'est la technologie de batteries commerciales ayant la plus forte densité d'énergie. Parallèlement, le coût des batteries Li-ion (\$/kWh) a été divisé par quinze depuis l'an 2000 et par dix depuis dix ans, baisse drastique qui explique la forte pénétration de cette

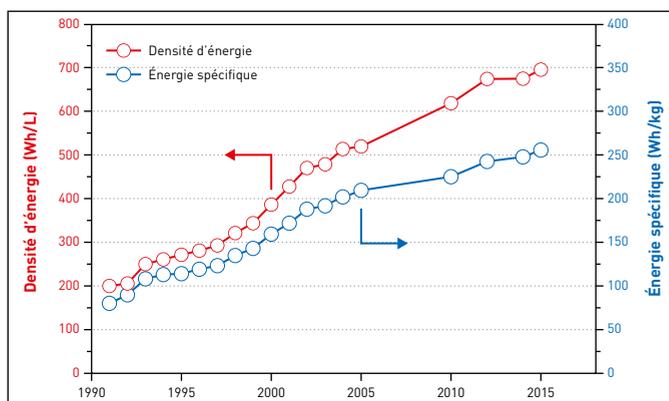


Figure 3

Évolution de la densité d'énergie des batteries Li-ion, exprimée en Wh/kg et Wh/L, depuis leur première commercialisation par Sony en 1991*.

Source image : d'après Placke T., Kloepsch R., Dühnen S. et coll. (2017). Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *J Solid State Electrochem*, 21 : 1939-1964.

4. Électrolyte : substance conductrice d'ions.

technologie dans divers marchés. Cette baisse de coût se poursuit toujours et laisse donc entrevoir d'autres possibilités à venir. Ainsi, on estime que le prix d'un pack de batteries Li-ion pourrait atteindre 94 \$/kWh en 2024, et même 62 \$/kWh d'ici 2030, contre environ 180 \$/kWh en 2018⁵.

2.3. Inconvénients des batteries lithium-ion

Il reste cependant des problèmes à résoudre :

- l'accès aux métaux : outre le lithium lui-même, qui ne représente qu'environ 3 % de la masse d'une batterie Li-ion mais est au cœur de son fonctionnement, on y trouve beaucoup d'autres métaux, dits de transition. Il s'agit essentiellement du cobalt, du nickel et du manganèse au niveau des matériaux électro-actifs, et du cuivre (collecteur de courant), qui représente à lui seul 13 % de la masse de la batterie finale. Ce dernier point fait d'ailleurs l'objet de recherches spécifiques et sera de nouveau abordé par la suite (cf. Na-ion) ;
- les impacts environnementaux de la fabrication de la batterie : il s'agit de la fabrication des matériaux d'électrodes, qui nécessitent parfois de très hautes températures (ex : > 2 800 °C pour le graphite), ou l'utilisation de métaux de transition (cuivre, cobalt, nickel), dont l'usage pose des problèmes aussi divers que nombreux. Finalement, les procédés de fabrication, de

séchage et d'assemblage des batteries s'avèrent également très énergivores :

- le temps de recharge et la puissance des batteries Li-ion doivent encore être optimisés afin d'étendre leurs domaines d'usage ;
- les risques thermiques et chimiques : les premiers proviennent de l'utilisation d'un électrolyte dont le solvant organique est volatil et combustible, les seconds sont liés à la réactivité de l'ion hexafluorure de phosphore (PF_6^-), qui peut être source de gaz très toxiques en cas de dysfonctionnement ou d'utilisation inappropriée de la batterie.

Tous ces aspects étant fortement interconnectés, ils sont assez complexes à résoudre. D'où l'intérêt et la nécessité de proposer et de développer d'autres options et d'autres technologies de stockage. Certaines sont déjà matures et commercialisées, comme les batteries Li-métal polymère (LMP), ou encore les batteries à circulation (« *redox-flow* »), mais d'autres alternatives et voies complémentaires sont aussi à l'étude.

3 Quelles sont les chimies et technologies alternatives/complémentaires ?

De nombreuses possibilités existent pour tenter de modifier un (des) composant(s) du système Li-ion actuel (ex : batteries organiques, batteries « tout-solide »), pour concevoir des systèmes alternatifs conceptuellement proches (Na-ion, Métal-ion multivalent) ou très différents (Li-S, Métal-oxygène), ou pour modifier des systèmes

5. <https://about.newenergyfinance.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/> (consulté le 23 juin 2021).

primaires déjà fiables en vue de les rendre rechargeables (Zn/MnO₂ aqueux). Notons qu'aucune de ces options n'est totalement originale ; il s'agit souvent d'une adaptation évolutive de systèmes anciens ou d'hybridation de plusieurs systèmes existants.

Nous allons maintenant détailler deux de ces exemples, très représentatifs des tendances et des efforts actuels de ce domaine de recherche scientifique.

3.1. La technologie des batteries Na-ion

3.1.1. Le fonctionnement des batteries Na-ion

Naïvement, on peut penser qu'il suffit juste de substituer Li par Na pour transformer une batterie Li-ion en une batterie Na-ion. Dans les faits, cela ne fonctionne pas, et ce, pour au moins deux raisons :

- le sodium (Na) ne s'intercale pas entre les feuillets de carbone du graphite de l'électrode négative ;

- l'insertion/désinsertion de Na dans l'électrode positive peut provoquer des transitions structurales limitant fortement la réversibilité de la réaction. Il a donc fallu faire évoluer la technologie tout en lui conservant un mode de fonctionnement classique. Pour cela, le graphite doit être remplacé par un carbone dit « dur » (« *hard carbon* »), qui est un type de carbone à structure désordonnée, tandis que les oxydes lamellaires classiquement utilisés dans les batteries Li-ion sont remplacés par d'autres oxydes lamellaires (Na-Mn-O) ou par des composés polyanioniques

(ex : Na-V-PO₄-F). Ces changements ont donné naissance à plusieurs technologies actuellement au stade de la pré-commercialisation, comme celles par exemple développées par les sociétés Faradion⁶ (Grande-Bretagne) et Tiamat⁷ (Amiens, France) (Figure 4).

3.1.2. Les intérêts des batteries Na-ion

L'intérêt des batteries Na-ion ne se limite pas au seul remplacement du lithium par un métal à faible coût et à forte abondance. En effet, l'utilisation du sodium lève l'obligation d'utiliser un collecteur de courant en cuivre et nous permet donc de le remplacer par l'aluminium, un métal beaucoup moins toxique et beaucoup moins dense que le cuivre. Cela procure donc un double avantage, tant au niveau environnemental qu'en termes de densité d'énergie.

6. www.faradion.co.uk/
7. www.tiamat-energy.com/

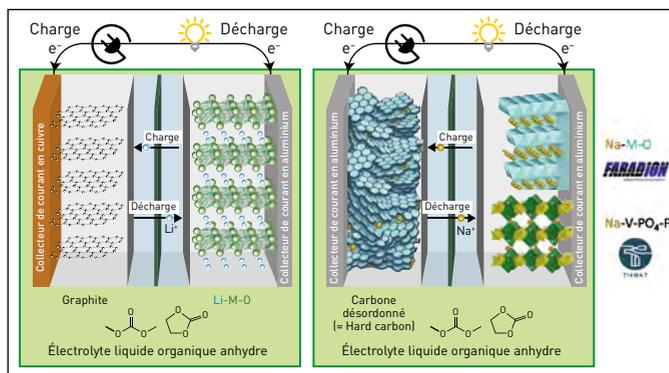


Figure 4

La batterie lithium-ion (Li-ion) (A) comparée à la batterie sodium-ion (Na-ion) (B).

Source : d'après Ya T., Arumugam M. (2017). Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries ; <https://doi.org/10.1002/aenm.201701785>

Autre conséquence de l'utilisation de deux collecteurs de courant en aluminium : cette configuration permet de transporter les batteries Na-ion totalement déchargées (0 Volt), chose impossible avec les batteries Li-ion, qui doivent être transportées à un potentiel de l'ordre de 2 Volts. Il s'agit donc ici d'un avantage pour la sécurité du transport et du stockage des batteries. Pour finir, notons que les carbones durs utilisés pour l'électrode négative sont préparés à des températures beaucoup plus basses que celles requises pour la synthèse du graphite, et que les sels de sodium anhydres sont beaucoup plus simples à fabriquer que des sels de lithium anhydres.

Au-delà de l'utilisation d'un métal plus facilement accessible et moins onéreux que le lithium, la technologie Na-ion nous fait donc bénéficier de nombreux autres aspects positifs, certes plus indirects, mais non moins importants.

3.1.3. Les performances et les limites des batteries Na-ion

La différence de potentiels délivrée par une batterie Na-ion est d'environ 3,7 Volts mais la densité d'énergie demeure pour le moment nettement plus faible (120 Wh/kg) que celle des batteries Li-ion (250 Wh/kg). Par ailleurs, elles souffrent d'une forte auto-décharge, c'est-à-dire d'une forte tendance à se décharger pendant un stockage long à l'état chargé, problème qui peut être limité par l'utilisation d'additifs appropriés.

Mais cette technologie présente aussi de très grands avantages, comme illustrés

ici par la technologie mise en œuvre par la société Tiamat (*Figure 5*) :

- une batterie Na-ion peut être rechargée ou déchargée très rapidement. Ainsi, on peut la recharger à 75 % de sa capacité maximale, en 6 minutes seulement ;
- une batterie Na-ion a une excellente cyclabilité, c'est-à-dire que la quantité d'énergie qu'elle stocke varie très peu avec le nombre de cycles (= bonne durée de vie) ;
- cette bonne cyclabilité est observée à température ambiante, mais également à 55 °C.

Ces caractéristiques électrochimiques exceptionnelles permettent de cibler précisément les domaines d'applications potentiels de cette technologie Na-ion : les véhicules hybrides (récupération d'énergie et aide au démarrage), ainsi que l'application stationnaire pour l'écrêtage et le lissage des fréquences (réseau).

Mais la technologie Na-ion ne répond pas à l'ensemble des limitations de la technologie Li-ion. Ainsi, les risques thermiques et chimiques liés à l'électrolyte liquide organique demeurent, et c'est sur ce point que les batteries dites « tout-solide » peuvent jouer un rôle important.

3.2. Les batteries à électrolyte solide, dites batteries « tout-solide »

3.2.1. Composition d'une batterie « tout-solide »

Les batteries « tout solide » sont encore loin d'être commercialisées, mais elles font l'objet de nombreuses études

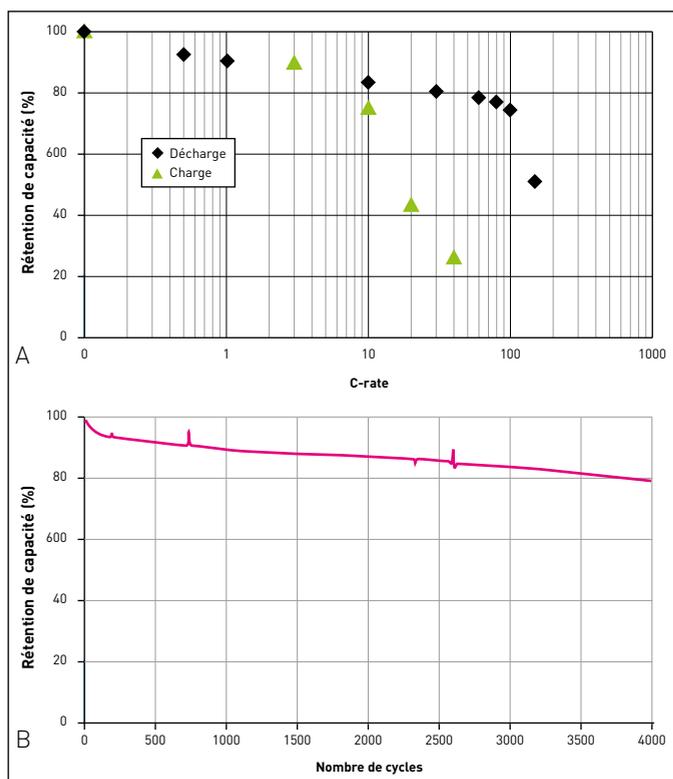


Figure 5

Performances d'une batterie Na-ion (Tiamat) au format cylindrique standard dit 18650 (18 mm de diamètre, 65 mm de hauteur).

A) Évolution de la capacité en fonction du régime appliqué. Un C-rate = 10 correspond à une (dé)charge en 1/10 d'heure, soit en 6 minutes ; B) Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (à un régime de 1C, soit 1 (dé)charge complète par heure). Tous ces tests sont réalisés à température ambiante.

Source : d'après <https://doi.org/10.1002/smt.201800215>

* Broux T., Fauth F., Hall N., Chatillon Y., Bianchini M., Bamine T., Leriche J.-B., Suard E., Carlier D., Reynier Y., Simonin L., Masquelier C., Croguennec L. [2019]. *Small Methods*, 3 : 1800215. <https://doi.org/10.1002/smt.201800215>

à l'échelle laboratoire où elles apparaissent très prometteuses⁸. Elles fonctionnent exactement sur le même principe physico-chimique global qu'une batterie Li-ion classique, mais l'électrolyte liquide (organique et inflammable) y

est remplacé par un électrolyte solide (inorganique et non combustible). Bien sûr, un solide ne pourra pas « mouiller » aussi facilement qu'un liquide les éléments internes de la batterie, et cela oblige :

- à compacter l'ensemble de manière à améliorer les contacts ;
- à augmenter la quantité d'électrolyte.

8. Janek J., Zeier W. (2016). A solid future for battery development. *Nat Energy*, 1 : 1614. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>

Ces électrolytes solides étant plus denses que leurs équivalents liquides organiques, leur utilisation entraîne donc une faible énergie massique et volumique. La seule option réaliste pour compenser efficacement cette perte d'énergie est d'utiliser du lithium métallique comme électrode négative. Il ne s'agit donc plus ici de batteries Li-ion mais de batteries au Li métal.

3.2.2. Les avantages et limites des batteries « tout-solide »

Cette configuration a l'avantage de permettre l'utilisation des matériaux d'électrodes positives initialement exempts de lithium, le lithium étant apporté par l'électrode négative. Nous disposons actuellement d'électrolytes solides presque aussi bons conducteurs que les électrolytes liquides des batteries

Li-ion, mais ils ont aussi des défauts rédhibitoires. D'abord, ils ont souvent tendance à facilement réagir avec l'eau et leur domaine de stabilité électrochimique est souvent très restreint, d'où une forte réactivité avec les matériaux des électrodes (Figure 6). De gros efforts sont donc encore nécessaires pour mettre au point un électrolyte solide stable et très bon conducteur ionique.

3.2.3. Le problème des dendrites

Un autre problème crucial à résoudre pour le développement des batteries « tout-solide » est celui des « dendrites » de lithium métallique, qui se forment au cours du cyclage. Sur l'électrode de Li métal, la dissolution et le re-dépôt électrochimiques du lithium ne se font

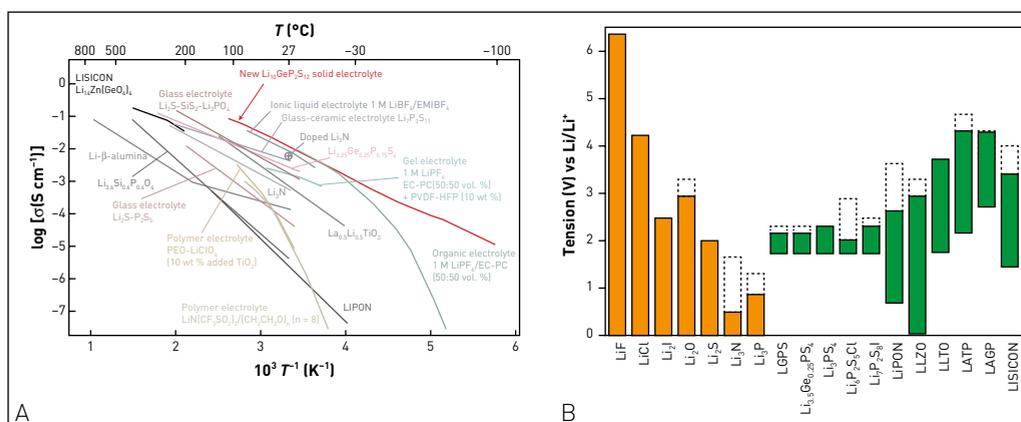


Figure 6

Conductivité ionique (gauche) et fenêtre de stabilité électrochimique (droite) de quelques électrolytes solides*.

Sources : Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y. *et coll.* (2011). A lithium superionic conductor. *Nature Mater.*, 10 : 682-686 (2011) ; Yizhou Z., Xingfeng H., Yifei M. (2015). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 42 : 2368-23 693.

* Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y. *et coll.* (2011). A lithium superionic conductor. *Nature Mater.*, 10 : 682-686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066> ; Yizhou Z., Xingfeng H., Yifei M. (2015). Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 : 42, 23685-23693.

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>

pas de manière homogène et on observe la croissance de petits filaments de lithium, les dendrites, à l'origine de sérieux problèmes de performances puisqu'elles peuvent conduire à une perte de cohésion et à des courts-circuits. Il est intéressant de remarquer que ce même problème des dendrites a été observé il y a une trentaine d'années dans les premières batteries au lithium commercialisées par Moli Energy (1988), mais avec des effets beaucoup plus néfastes. En effet, ces batteries utilisaient un électrolyte organique liquide et les courts-circuits provoqués par la croissance dendritique incontrôlée ont eu pour conséquence plusieurs départs de feu et explosions de batteries.

Cependant, ce problème de croissance dendritique peut être résolu. Dans la littérature métallurgique classique, beaucoup de raisons sont reportées pour l'expliquer, comme la rugosité de surface, le courant imposé, la présence d'impuretés dans le métal, la vitesse de diffusion du métal dans le métal lui-même, et la pression appliquée sur le métal. Regardons plus en détails ces deux derniers points.

3.2.4. Des pistes pour remédier au problème des dendrites

En 2007, T. Richardson propose d'utiliser un alliage lithium-magnésium (Li-Mg) à la place de Li pur⁹. Les micrographies réalisées à l'interface métal/électrolyte au long du cyclage montrent clairement que la dissolution/re-dépôt de Li est beaucoup plus homogène avec

un alliage Li-Mg qu'avec Li pur, même après près de 200 cycles (Figure 7). La croissance dendritique et la décohésion du film métallique sont donc fortement limitées avec ce type d'alliages binaires où la diffusion du lithium est facilitée par l'existence de solutions solides très étendues.

À noter que les micro-batteries au lithium, batteries « tout-solide » très fines développées dès le début des années 1990¹⁰, peuvent aussi fonctionner avec des anodes à base d'alliages de Li (ex : lithium-indium).

Appliquer une pression perpendiculairement à la surface de l'électrode de lithium, métal très malléable, peut considérablement modifier son état de surface et retarder voire,

10. Steven D.J., James R.A. (1992). A thin film solid state microbattery, *Solid State Ionics*, 53-56 : 628-634. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90439-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90439-V)

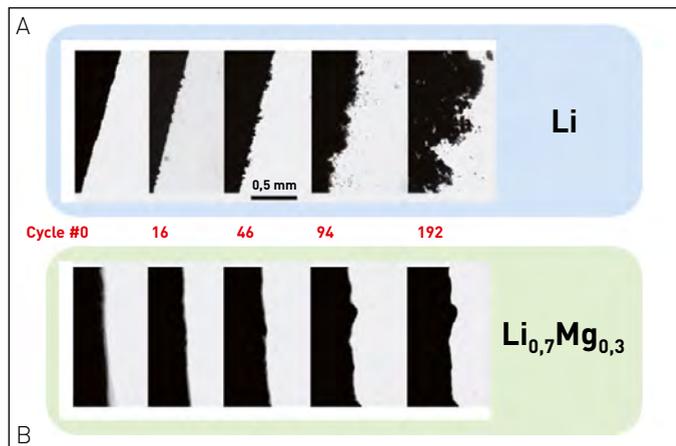


Figure 7

Évolution de la texture de la surface d'un film de Li (A) et de $Li_{0,7}Mg_{0,3}$ (B) au cours des cycles de dissolution/dépôt électrochimiques de Li [9].

Source : T. J. Richardson, G. Chen, (2007). *Journal of Power Sources*, 174-810.

9. Thomas J.R., Guoying C. (2007). *Journal of Power Sources*, 174 : 810.

empêcher la croissance de dendrites. Cela a été démontré au début des années 1990 par les chercheurs de Moli Energy¹¹. La **Figure 8** compare l'état de surface d'une

électrode de lithium cyclée dix fois sous une faible (20 psi) et sous une forte (200 psi) pression. Clairement, la pression a un effet très positif sur la texture du métal et sur son homogénéité. Appliquer une forte pression favorise aussi le contact entre les particules, limite la décohésion de l'électrode, et conduit donc à durée de vie et à une sécurité accrues.

11. Wilkinson D.P., Blom H., Brandt K., Wainwright D. (1991). Effects of physical constraints on Li cyclability, *Journal of Power Sources*, 36 : 517-527. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)80077-B](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)80077-B)

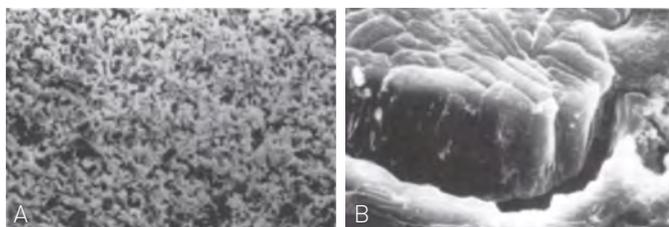


Figure 8

Effet de l'application d'une pression sur l'évolution de la texture d'une feuille de Li soumise à dix cycles de dissolution/dépôt électrochimiques (Li/MoS₂, électrolyte liquide organique, 21 °C). A) P = 20 psi (~1,5 atm) ; B) P = 200 psi (~15 atm).

Source : Wilkinson D.P., Blom H., Brandt K., Wainwright D. (1991). Effects of physical constraints on Li cyclability, *Journal of Power Sources*, 36, 4 : 517-527.

Conclusion

Le domaine des batteries progresse rapidement : leur coût est en baisse constante et leurs performances augmentent. Mais dans un contexte de nécessité d'une transition énergétique, les batteries ne doivent pas être considérées comme la panacée, ni être mises en opposition avec les autres systèmes de stockage, ni surtout être considérées comme un alibi justifiant encore plus de consommation/gâchis d'énergie. En complément d'une indispensable sobriété énergétique soutenue par un nécessaire effort pédagogique, il nous faut

aussi développer la diversité des systèmes de capture, de stockage et de distribution de l'énergie si l'on souhaite résoudre le problème dans sa globalité. Les options alternatives, en projet, à l'étude ou en développement, sont donc toutes d'intérêt.

Ainsi, la recherche dans le domaine des batteries s'est fortement diversifiée ces dernières années, comme le montrent les deux exemples ici décrits (Na-ion et « tout-solide »). Beaucoup d'options sont en développement, ce qui initie souvent des connexions avec d'autres domaines, d'autres techniques, d'autres approches. Il est donc essentiel de conserver un contact étroit avec les autres secteurs de la recherche et de ne pas négliger les études/publications dites « anciennes », trop souvent négligées alors que leur lecture constitue à la fois une riche mine d'informations... et un gain de temps et d'énergie assurés.

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

| période | Classification Périodique | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| I | 1 1,0 H Hydrogène | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 4,0 He Hélium | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| II | 3 6,9 Li Lithium | 4 9,0 Be Béryllium | | | | | | | | | | | 5 10,8 B Bore | 6 12,0 C Carbone | 7 14,0 N Azote | 8 16,0 O Oxygène | 9 19,0 F Fluor | 10 20,2 Ne Néon | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| III | 11 23,0 Na Sodium | 12 24,3 Mg Magnésium | | | | | | | | | | | 13 27,0 Al Aluminium | 14 28,1 Si Silicium | 15 31,0 P Phosphore | 16 32,1 S Soufre | 17 35,5 Cl Chlore | 18 39,9 Ar Argon | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV | 19 39,1 K Potassium | 20 40,1 Ca Calcium | 21 45,0 Sc Scandium | 22 47,9 Ti Titane | 23 50,9 V Vanadium | 24 52,0 Cr Chrome | 25 54,9 Mn Manganèse | 26 55,8 Fe Fer | 27 58,9 Co Cobalt | 28 58,7 Ni Nickel | 29 63,5 Cu Cuivre | 30 65,4 Zn Zinc | 31 69,7 Ga Gallium | 32 72,6 Ge Germanium | 33 74,9 As Arsenic | 34 79,0 Se Sélénium | 35 79,9 Br Brome | 36 83,8 Kr Krypton | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| V | 37 85,5 Rb Rubidium | 38 87,6 Sr Strontium | 39 88,9 Y Yttrium | 40 91,2 Zr Zirconium | 41 92,9 Nb Niobium | 42 95,9 Mo Molybdène | 43 99 Tc Technétium | 44 101,1 Ru Ruthénium | 45 102,9 Rh Rhodium | 46 106,4 Pd Palladium | 47 107,9 Ag Argent | 48 112,4 Cd Cadmium | 49 114,8 In Indium | 50 118,7 Sn Étain | 51 121,8 Sb Antimoine | 52 127,6 Te Tellure | 53 126,9 I Iode | 54 131,3 Xe Xénon | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| VI | 55 132,9 Cs Césium | 56 137,3 Ba Baryum | 57 138,9 La Lanthane | 72 178,5 Hf Hafnium | 73 180,9 Ta Tantale | 74 183,9 W Tungstène | 75 186,2 Re Rhénium | 76 190,2 Os Osmium | 77 192,2 Ir Iridium | 78 195,1 Pt Platine | 79 197,0 Au Or | 80 200,6 Hg Mercure | 81 204,4 Tl Thallium | 82 207,2 Pb Plomb | 83 209,0 Bi Bismuth | 84 210 Po Polonium | 85 210 At Astaté | 86 222 Rn Radon | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| VII | 87 223 Fr Francium | 88 226 Ra Radium | 89 227 Ac Actinium | <table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table> | | | | | | | | | | | | | | | | 58 140,1 Ce Cérium | 59 140,9 Pr Praséodyme | 60 144,2 Nd Néodyme | 61 145 Pm Prométhium | 62 150,4 Sm Samarium | 63 152,0 Eu Europium | 64 157,3 Gd Gadolinium | 65 158,9 Tb Terbium | 66 162,5 Dy Dysprosium | 67 164,9 Ho Holmium | 68 167,3 Er Erbium | 69 168,9 Tm Thulium | 70 173,0 Yb Ytterbium | 71 175,0 Lu Lutétium | 90 232,0 Th Thorium | 91 231,0 Pa Protactinium | 92 238,0 U Uranium | 93 237,0 Np Neptunium | 94 242 Pu Plutonium | 95 243 Am Américium | 96 247 Cm Curium | 97 247 Bk Berkélium | 98 251 Cf Californium | 99 254 Es Einsteinium | 100 253 Fm Fermium | 101 256 Md Mendélévium | 102 254 No Nobélium | 103 257 Lr Lawrencium |
| 58 140,1 Ce Cérium | 59 140,9 Pr Praséodyme | 60 144,2 Nd Néodyme | 61 145 Pm Prométhium | 62 150,4 Sm Samarium | 63 152,0 Eu Europium | 64 157,3 Gd Gadolinium | 65 158,9 Tb Terbium | 66 162,5 Dy Dysprosium | 67 164,9 Ho Holmium | 68 167,3 Er Erbium | 69 168,9 Tm Thulium | 70 173,0 Yb Ytterbium | 71 175,0 Lu Lutétium | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 90 232,0 Th Thorium | 91 231,0 Pa Protactinium | 92 238,0 U Uranium | 93 237,0 Np Neptunium | 94 242 Pu Plutonium | 95 243 Am Américium | 96 247 Cm Curium | 97 247 Bk Berkélium | 98 251 Cf Californium | 99 254 Es Einsteinium | 100 253 Fm Fermium | 101 256 Md Mendélévium | 102 254 No Nobélium | 103 257 Lr Lawrencium | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(H Bépa, chimie PCSI)