



HAL
open science

Technologie sodium-ion : principe, positionnement et matériaux d'électrodes

Sébastien Cahen, Claire Hérold, Lucie Speyer, Tanguy Soudant, Valérie Pralong

► **To cite this version:**

Sébastien Cahen, Claire Hérold, Lucie Speyer, Tanguy Soudant, Valérie Pralong. Technologie sodium-ion : principe, positionnement et matériaux d'électrodes. Les Techniques de l'Ingenieur, 2025, <10.51257/a-v1-bat1003>. <hal-05603183>

HAL Id: hal-05603183

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-05603183v1>

Submitted on 27 Apr 2026

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY 4.0 - Attribution - International License

Technologie sodium-ion : principe, positionnement et matériaux d'électrodes (Sodium-ion technology: principle, positioning and electrode materials)

par Sébastien CAHEN^a, Claire HÉROLD^b, Lucie SPEYER^a, Tanguy SOUDANT^c, Valérie PRALONG^d

^a Maître de conférences

^a Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

^b Directrice de recherche

^b Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

^c Doctorant

^c CNRS – CRISMAT – UMR 6508 ENSICAEN-UNICAEN-CNRS, 6, boulevard du Maréchal Juin 14050 Caen (France)

^d Directrice de recherche

^d CNRS – CRISMAT – UMR 6508 ENSICAEN-UNICAEN-CNRS, 6, boulevard du Maréchal Juin 14050 Caen (France)

Résumé (± 500-700 signes): La technologie sodium-ion apparaît comme complémentaire aux systèmes d'accumulateurs Li-ion tout en s'inscrivant dans les politiques de développement durable. Nous décrivons dans cet article le principe de fonctionnement d'un accumulateur Na-ion ainsi que les matériaux utilisés ou susceptibles de l'être, en tant que matériaux d'anode et de cathode. Du côté de l'électrode négative, le carbone dur reste le matériau le plus utilisé bien que d'autres matériaux d'insertion, d'alliage ou de conversion présentent un potentiel. Les matériaux d'électrode positive se classent en analogues de bleus de Prusse, matériaux polyanioniques et oxydes de métaux de transition.

Abstract (± 500-700 signes): Sodium-ion battery technology appears to be complementary to Li-ion battery systems, and in line with sustainable policies. In this article, we first describe the working principle of such a sodium-ion battery. Then, the materials used or possibly used as anode and cathode are depicted. For the negative electrode, hard carbon remains the most used material, even if other insertion, alloy or conversion materials are promising. For positive electrode materials, the different species can be classified in three families: Prussian blue analogs, polyanionic materials and transition metal oxides.

Mots-clés (± 3-4) : batterie sodium-ion, intercalation, matériaux d'électrode

Keywords (± 3-4): sodium-ion battery, intercalation, electrode materials

Table des matières

1	La technologie Na-ion	3
1.1	Principe de fonctionnement	4
1.2	Positionnement	5

2	Matériaux d'électrode	7
2.1	Matériaux d'électrode négative	7
2.1.1	Matériaux d'insertion	7
2.1.2	Matériaux de conversion	13
2.1.3	Matériaux d'alliage	14
2.1.4	Matériaux de conversion et d'alliage	17
2.2	Matériaux d'électrode positive	19
2.2.1	Analogues du bleu de Prusse	19
2.2.2	Matériaux polyanioniques	20
2.2.3	Les oxydes de métaux de transition	24
3	Conclusion	27
4	Glossaire	28

Introduction (1 500 à 5 000 caractères espaces compris comprenant : la définition du concept ou de la technologie principale décrite dans l'article, le contexte, les problématiques).

Dans le cadre des politiques de développement durable, de nombreuses technologies font l'objet de travaux de recherche scientifique dans les laboratoires. Parmi ces technologies, les accumulateurs électrochimiques de type batteries alcalin-ions se sont fait une place de choix dans notre quotidien. Cela se traduit notamment par la démocratisation de la batterie Li-ion, largement déployée pour des applications mobiles (téléphones et ordinateurs portables, véhicules électriques). Toutefois, d'autres technologies complémentaires comme les batteries Na-ion se doivent d'être optimisées au regard du développement incontournable d'un mix énergétique. Ces batteries apparaissent comme des accumulateurs électrochimiques particulièrement intéressants pour des applications stationnaires, notamment pour le stockage de l'énergie intermittente (solaire, éolien). Les batteries Na-ion présentent notamment l'avantage d'impliquer des éléments non critiques et écoresponsables pour le développement des matériaux d'électrode qui restent toutefois à optimiser.

Dans cet article, le principe de fonctionnement d'une batterie Na-ion est explicité, et ses performances sont comparées à celles de sa grande sœur Li-ion. Nous proposons ensuite une présentation des matériaux d'électrodes négatives et positives de ces batteries, ainsi que la chimie du solide qui les sous-tend, au regard des connaissances actuelles. Les anodes sont présentées selon les types de chimie qui les sous-tend vis-à-vis du sodium (réactions d'intercalation, d'alliage, de conversion) ; pour les matériaux utilisés en tant que cathode, une classification en fonction de la cristallographie des phases est fournie : analogues de bleus de Prusse, systèmes polyanioniques et oxydes de métaux de transition.

Cette introduction est en accès libre sur notre site Internet www.techniques-ingenieur.fr

Ce préambule permet de savoir quel est l'objectif de l'article et sous quel angle il est écrit. Il replace le sujet dans l'environnement technico-économique. L'introduction rappellera les domaines d'application, les atouts et les limites de la technique traitée.

1 La technologie Na-ion

Au XXI^{ème} siècle, la technologie Li-ion s'est largement démocratisée. Selon l'Avere (Association nationale pour le développement de la mobilité électrique), le parc roulant électrique est passé de 102 véhicules en 2010 à près de 300 000 en 2020. En 2023, environ 900 000 véhicules 100% électriques (sans parler des véhicules hybrides) sont immatriculés parmi les 38,7 millions de véhicules roulants. S'il est difficile d'obtenir des chiffres stabilisés, on estime que plus de 90% de la population française de plus de 15 ans dispose d'au moins un smartphone. On peut alors estimer le nombre de téléphones portables en circulation en France compris en 50 et 75 millions d'unités. L'avènement de la technologie Li-ion s'accompagne ces dernières années de polémiques liées au caractère critique des matériaux employés pour l'utilisation à grande échelle d'une telle technologie. A ce titre, une technologie alternative s'est développée dans les laboratoires, avant de se voir récemment distribuée plus largement auprès du grand public (commercialisation d'un tournevis sans fil Dexter® sodium 3,6 V 0,7 Ah en 2023). Bien qu'apparaissant auprès des acteurs du monde socio-économique comme une technologie nouvelle et innovante, il faut savoir que la technologie Na-ion était étudiée dès les années 70-80 [1].

Toutefois, à cette époque et face aux performances théoriques annoncées pour les batteries Li-ion, les efforts consacrés à la technologie Na-ion se sont vite éteints

avant de revenir sur le devant de la scène ces 10 dernières années. Si cette technologie apparaît actuellement mature, force est de constater que son développement a tout de même largement bénéficié des savoirs, savoir-faire et compétences acquis dans la longue histoire des batteries Li-ion, lesquelles ont valu le prix Nobel de Chimie 2019 à Stanley Whittingham, John Goodenough et Akira Yoshino.

1.1 Principe de fonctionnement

Les éléments principaux d'une batterie sodium-ion sont équivalents à ceux que l'on peut rencontrer dans sa grande sœur au lithium. Un accumulateur Na-ion est constitué de **deux électrodes immergées dans un électrolyte et séparées par un séparateur**. L'électrode positive est typiquement un oxyde lamellaire sodé de formule générale NaMO_2 (avec M un ou plusieurs métaux de transition) ; l'électrode négative est en général un matériau d'insertion, et le plus souvent un matériau carboné. Ces deux électrodes sont immergées dans un électrolyte organique liquide formulé à partir d'un mélange de co-solvants (classiquement des carbonates cycliques et linéaires) avec parfois l'ajout d'additif(s) dans lequel est dissout un sel de fond servant de source d'ions Na^+ . Le rôle du séparateur perméable aux ions sodium est d'empêcher tout risque de court-circuit en jouant le rôle de barrière mécanique entre les deux bornes de l'accumulateur.

Afin de convertir l'énergie chimique en énergie électrique (car un accumulateur alcalin-ion ne permet que de stocker de l'énergie, pas de la générer !), des réactions d'intercalation et de désintercalation des ions s'accompagnant de réactions d'oxydo-réduction sont alors mises en jeu aux deux électrodes lors des cycles de charge et de décharge. On parle d'un mécanisme rocking-chair illustré **Figure 1**.

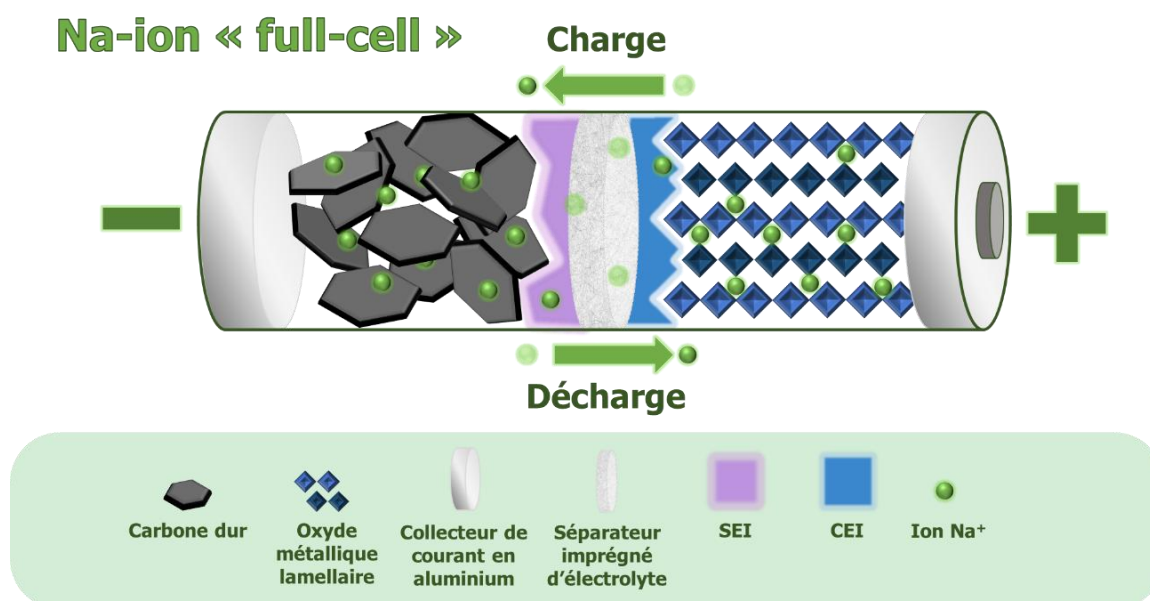
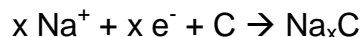


Figure 1 - Représentation schématique du fonctionnement d'un accumulateur Na-ion en (dé)charge

A l'état initial lors du montage de la batterie, le matériau d'électrode positive est sodé alors que le matériau (carboné) d'électrode négative est non sodé. Ainsi, le premier demi-cycle de vie d'une batterie est une charge qui va s'opérer selon les deux demi-équations électroniques suivantes :





Ce premier ensemble de réactions (désodation du matériau d'électrode positive et sodation du matériau d'électrode négative) constitue bien la charge du système électrochimique puisqu'il conduit à l'oxydation du métal de transition contenu à la positive, pendant que l'intercalation de sodium dans le carbone s'accompagne de la réduction de ce dernier. L'ensemble de ces deux demi-réactions permet de maximiser la différence de potentiel entre les deux couples mis en jeu. L'énergie embarquée dans le système augmente et on a donc bien permis la charge de l'accumulateur.

Lors de cette première charge, la sodation de l'électrode négative qui s'effectue à bas potentiel s'accompagne d'une réaction de réduction de l'électrolyte à sa surface. Les produits de réduction formés sont situés à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte sous forme d'une couche dense dénommée SEI (Solid Electrolyte Interphase). Il s'agit d'une couche complexe composée d'une fraction organique et d'une fraction inorganique, qui va évoluer tout au long de la vie de la batterie, et qui permet entre autres de désolvater les ions Na^+ lorsque ceux-ci traversent la SEI. Elle est à la fois bénéfique et néfaste au système électrochimique, puisque d'une part elle peut être vue comme une couche de passivation qui permet de protéger l'électrode d'un point de vue chimique et mécanique ; mais elle est aussi responsable du piégeage irréversible d'ions Na^+ en son sein. On pourra noter également la formation d'une CEI (Cathode Electrolyte Interphase) à l'électrode positive, mais dont le rôle reste discret dans le fonctionnement d'un accumulateur

S'ensuit le deuxième demi-cycle qui est la première décharge de la batterie, où les ions Na^+ sont désintercalés de l'électrode négative pour s'insérer simultanément dans l'électrode positive. Les électrons circulent par le circuit électrique extérieur, fournissant de l'énergie.

On introduit alors la notion d'efficacité coulombique au premier cycle (ou ICE pour Initial Coulombic Efficiency). Au premier cycle, celle-ci se calcule à l'aide de la formule :

$$\text{ICE (\%)} = \frac{Q_{rev}}{Q_{tot}} \times 100 = \frac{Q_{rev}}{Q_{rev} + Q_{irr}} \times 100$$

Où Q_{rev} représente la capacité réversible, Q_{irr} la capacité irréversible et Q_{tot} la capacité totale, somme des capacités réversible et irréversible au 1^{er} cycle. Après quelques cycles, on considère la batterie comme activée (une SEI stable est formée) et prête à être distribuée commercialement. Ce mécanisme de va-et-vient d'ions lors des cycles de charge-décharge de la batterie est désigné comme un mécanisme « rocking chair » par la communauté.

1.2 Positionnement

Le marché est très largement dominé par la technologie (Li-ion) en raison de ses performances électrochimiques (haute densité d'énergie, bonne durée de vie ou encore rendement efficace lors de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique). Le positionnement de la batterie Na-ion par rapport à celle au lithium est un point intéressant à soulever. Rappelons que le sodium est trois fois plus lourd (23 g/mol) que le lithium (6,9 g/mol) et que le couple redox Na^+/Na présente un potentiel standard supérieure à celui du couple Li^+/Li : -2,71 V comparé à -3,04 V par

rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) respectivement. Cette différence de plus de 300 mV va donc logiquement impacter défavorablement la densité énergétique des batteries Na-ion. Le recours à cette technologie pour des applications qui requièrent une haute densité d'énergie, comme les véhicules électriques est exclu pour le moment. Toutefois, pour les usages où la densité énergétique n'est pas un critère important (stockage stationnaire ou outils électriques par exemple), la batterie Na-ion peut être une alternative à la batterie Li-ion. **La Figure 2** permet de situer les performances de la batterie Na-ion comparées à celles des autres technologies de stockage déjà présentes sur le marché. Selon la chimie employée (c'est-à-dire la nature des matériaux mis en œuvre), la batterie Na-ion peut dans certains cas atteindre des performances équivalentes à celle d'un accumulateur Li-ion.

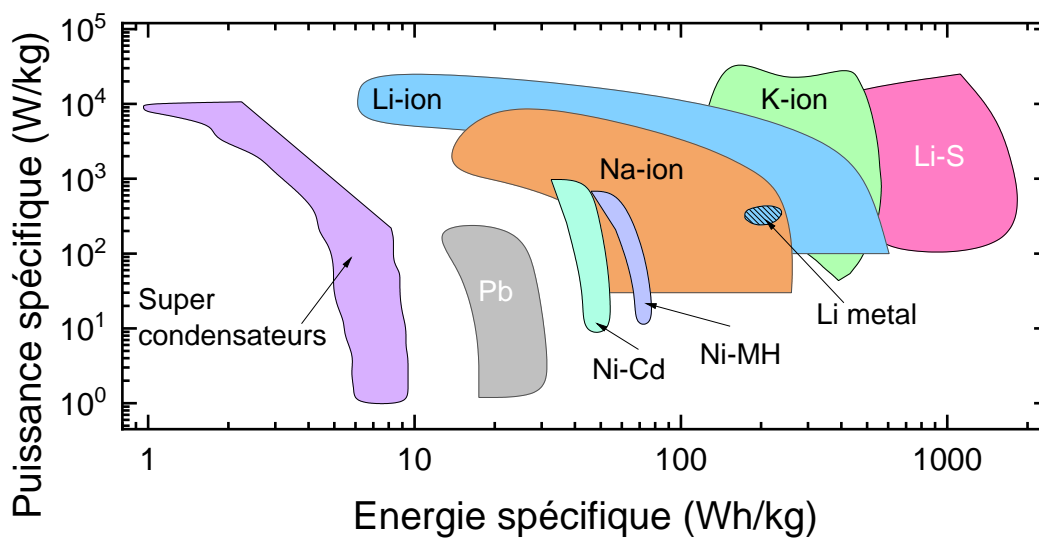


Figure 2 - Diagramme de Ragone comparant les différentes technologies de batteries.

Les batteries Li-ion commercialisées aujourd'hui et utilisant des oxydes lamellaires comme matériau d'électrode positive offrent des densités d'énergie supérieures à 250 Wh/kg. A titre de comparaison, la société française Tiamat[®] qui commercialise des cellules sodium-ion carbonés durs/ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ atteint des densités d'énergie comparables (100-130 Wh/kg) à celles obtenues avec le matériau LiFePO_4 très utilisé dans les batteries Li-ion et avec un coût inférieur à cette dernière [2]. D'autres chimies sont également développées. La société britannique Faradion[®] conçoit par exemple des cellules avec des oxydes lamellaires de type $\text{NaNi}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Mg}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ générant une densité d'énergie voisine de 140 Wh/kg [3]. Enfin, la société américaine Natron[®] développe des cellules utilisant des analogues au bleu de Prusse.

Quelques définitions sur les paramètres à considérer pour les batteries...

La **capacité spécifique** exprimée généralement en mAh/g quantifie la quantité de courant que la batterie peut fournir par unité de masse. Cette valeur se calcule par la formule :

$$C(\text{mAh/g}) = \frac{I \times t}{m} = \frac{\Delta x \times F}{3600 \times M_{\text{hôte}}}$$

où Δx correspond au nombre d'ion sodium mis en jeu dans la réaction électrochimique, $M_{\text{hôte}}$ la masse molaire du matériau et F la constante de Faraday (96485 C/mol).

La **densité d'énergie** exprimée en Wh/kg ou en Wh/L quant à elle, exprime la

quantité d'énergie contenue dans une unité de masse ou de volume. Elle dépend de la tension de fonctionnement de la batterie et de la capacité spécifique.

La **puissance spécifique** d'une batterie exprimée en W/kg représente la puissance maximale que peut délivrer le système par unité de masse.

L'**efficacité coulombique** initiale (ICE pour Initial Coulombic Efficiency) représente la quantité de courant effectivement utilisée pour la réaction redox d'intercalation réversible considérée. Au premier cycle, elle se calcule à l'aide de la formule :

$$\text{ICE (\%)} = \frac{Q_{rev}}{Q_{tot}} \times 100 = \frac{Q_{rev}}{Q_{rev} + Q_{irr}} \times 100$$
 où Q_{rev} représente la capacité réversible, Q_{irr} la capacité irréversible et Q_{tot} la capacité totale, somme des capacités réversible et irréversible au 1^{er} cycle. D'une manière générale, il est possible de calculer l'efficacité coulombique de n'importe quel cycle en calculant le rapport entre capacité réversible et capacité totale.

La **durée de vie** d'une batterie, ou tenue en cyclage, correspond au nombre de fois qu'elle peut être complètement chargée et déchargée avant de perdre une part significative de sa capacité initiale (généralement fixée à 80%).

Enfin, le **régime de charge/décharge** définit la vitesse à laquelle la batterie est soumise à une charge ou une décharge. Il est exprimé en fraction de la capacité totale par heure (C/n). Par exemple, un régime de C/10 signifie que la batterie est complètement chargée ou déchargée en 10 heures.

L'ensemble de ces valeurs permet par exemple à un industriel de définir les performances à atteindre. C'est ce que l'on appelle les « **Key Performance Indicators** » (KPI).

2 Matériaux d'électrode

Quelle que soit l'électrode considérée, la technologie Na-ion bénéficie des nombreux travaux qui ont été réalisés afin de développer les batteries Li-ion depuis leur commercialisation en 1991. Ainsi, la technologie Na-ion met en œuvre des matériaux d'électrodes négatives et positives très similaires, qu'ils soient sodés ou lithiés [4].

A l'électrode négative, trois principales familles de matériaux vont pouvoir être rencontrés : les matériaux d'insertion, les matériaux d'alliage et les matériaux de conversion. Ceux-ci se différencient par les mécanismes de sodation mis en jeu. De même, les matériaux principalement utilisés à l'électrode positive peuvent également être subdivisés en trois groupes, cette fois-ci au regard de la cristallographie des phases considérées : les analogues de bleu de Prusse, les composés polyanioniques et les oxydes de métaux de transition.

2.1 Matériaux d'électrode négative

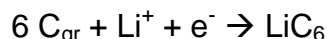
2.1.1 Matériaux d'insertion

2.1.1.1 Matériaux carbonés

Le graphite est la variété thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions standards de température et de pression. Il est constitué d'atomes de carbone trivalents hybridés sp^2 . Les atomes de carbone sont reliés entre eux par des liaisons covalentes fortes dans le plan ($d_{C-C} = 142 \text{ pm}$), et les feuillets de graphène qui le composent s'empilent selon une séquence ABAB dans la direction de l'axe c.

La cohésion entre ces feuillets distants de 335 pm est assurée par des interactions de van der Waals faibles. Ainsi, le graphite est un matériau carboné lamellaire qui peut être utilisé comme hôte pour réaliser des réactions d'intercalation.

Au regard du caractère amphotère oxydo-réducteur du graphite, ce dernier peut entre autre être utilisé comme électrode négative dans les batteries Li-ion. Considérons la réaction simplifiée de totale lithiation du graphite (C_{gr}) par les ions Li^+ :



Dans cette réaction, les ions lithium s'intercalent dans tous les espaces interfeuillets de la structure lamellaire du graphite jusqu'à saturation, pour former le composé dit de premier stade (tous les espaces interfeuillets sont occupés) de formule LiC_6 . Il est alors possible de calculer la capacité spécifique massique C_M du graphite à l'aide de la formule :

$$C_M = \frac{\Delta x \times F}{3600 \times M_{hôte}} = \frac{1 \times 96500}{3600 \times (6 \times 12)} = 0,372 \quad (\text{en Ah/g})$$

Avec Δx le nombre d'électrons échangés lors de la réaction,

F la constante de Faraday,

$M_{hôte}$ la masse molaire du matériau hôte non lithié/sodé.

Ce calcul conduit à une capacité spécifique massique de 372 mAh/g pour le graphite dans une technologie lithium-ion, sorte de valeur référence pour une électrode négative.

La transition de la batterie lithium-ion vers le système sodium-ion a conduit à considérer comme point de départ les mêmes matériaux (mais sodés), afin de concevoir une batterie Na-ion efficace. Si ces deux technologies sont similaires sur le principe (mécanisme rocking-chair d'ion alcalins entre deux matériaux d'insertion), des particularités chimiques conduisent à l'existence de certains verrous technologiques concernant les matériaux d'électrode. Du côté de l'électrode négative, la problématique réside dans le fait que le sodium est le seul alcalin à difficilement s'intercaler dans le graphite. En effet, par réaction entre le graphite et le sodium, seuls des composés graphite-sodium de stade élevé peuvent être obtenus (stade 4 à 6 [5]) en raison notamment d'interactions chimiques très particulières entre le sodium et le carbone [6]. Ceci conduit à une occupation partielle des espaces interfeuillets du graphite par les ions Na^+ , et le matériau carboné est alors loin d'être saturé en alcalin.

Par intercalation électrochimique, on considère toutefois que la composition de graphite inséré la plus riche en sodium est plutôt du type NaC_{64} , ce qui conduit à une capacité spécifique massique du graphite en technologie sodium-ion de l'ordre de 35 mAh/g. Il apparaît alors clairement nécessaire de développer une autre anode (carbonée) pour cette technologie.

Depuis quelques années, les **carbones durs** se sont démarqués comme candidats idoines en tant qu'anodes pour la technologie Na-ion. Il s'agit de matériaux carbonés dits non graphitisables, c'est-à-dire que même portés à très haute température ils ne conduiront jamais à l'obtention d'une structure graphitique ordonnée de haute qualité cristalline. Les carbones durs sont obtenus par pyrolyse de carbohydrates et peuvent être décrits comme des matériaux carbonés désorganisés, sans ordre à longue distance avec des défauts d'empilement dits **turbostratiques**, des domaines aromatiques nés des précurseurs de départ. Ils présentent des défauts chimiques et structuraux de surface ainsi qu'une porosité importante, qu'elle soit dite accessible ou fermée. La structure et la texture de ces matériaux sont différentes de celles d'un **carbone tendre** dit graphitisable, obtenu par traitement thermique d'hydrocarbures.

Comme illustré **Figure 3**, un traitement thermique à haute température (2000 – 3000 °C) d'un carbone tendre ou dur conduira à des matériaux différents, respectivement du graphite ou bien un matériau amorphe dénommé carbone vitreux.

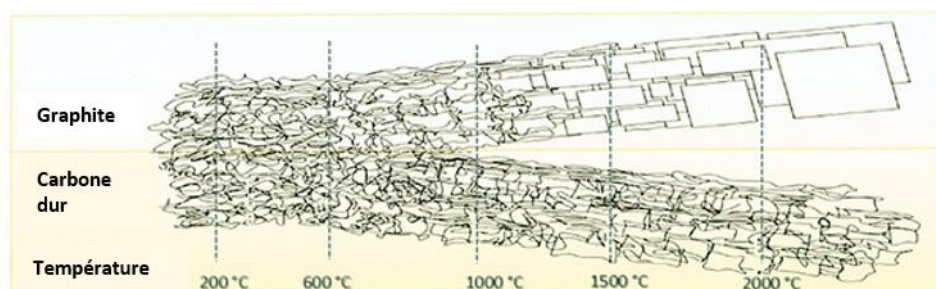


Figure 3 - Représentation schématique comparée du traitement thermique conduisant à l'obtention d'un carbone tendre puis d'un graphite d'une part, d'un carbone dur puis d'un carbone vitreux d'autre part (adapté de [7], copyright 2019, Elsevier).

Les carbones durs présentent une structure complexe et une texture et tortueuse, rendant difficile l'étude fine de ces matériaux. Bien qu'utilisés dans les systèmes commerciaux actuels, de nombreux travaux sont reportés dans la littérature afin de comprendre leurs mécanismes de sodation électrochimique. En utilisant des stratégies, des matériaux et des techniques de caractérisation diverses, l'étude de la littérature récente conduit à des conclusions qui font encore débat dans la communauté. Toutefois à l'heure actuelle, un consensus commence à se détacher afin de décrire la courbe de (dé)sodation électrochimique typique d'un carbone dur, même si des zones d'ombre subsistent.

Un carbone turbostratique est un matériau carboné à structure graphitique dont les feuillets de graphène sont empilés dans la direction de l'axe cristallographique c de façon aléatoire. Ils ne présentent donc pas d'ordre à longue distance dans la direction d'empilement des feuillets, au contraire du graphite hexagonal qui se caractérise par une séquence d'empilement ABAB à longue distance des plans atomiques de carbone. L'existence de ces fautes d'empilement dans les carbones turbostratiques conduit à une augmentation de la distance interplanaire qui vaut 3,35 Å dans le graphite alors qu'elle est classiquement de 3,7 à 4 Å dans les matériaux carbonés turbostratiques.

On s'accorde ainsi pour dire que les différents mécanismes (hormis la formation de la SEI) qui ont lieu lors de la sodation d'un carbone sont :

- l'adsorption pseudo-capacitive d'ions Na^+ à la surface du matériau sur les défauts chimiques et de structure,
- l'intercalation d'ions dans les micro-domaines graphitisés du matériau,
- le remplissage de la porosité via la formation d'amas métalliques (clusters) dans la microporosité dite « fermée » car inaccessible à un grand nombre de molécules sondes, mais susceptibles d'être accessible aux ions sodium.

Dans la littérature, de nombreuses propositions ont été émises concernant les mécanismes de sodation regroupant tout ou partie de ces phénomènes, en deux ou trois étapes comme résumé **Figure 4**.

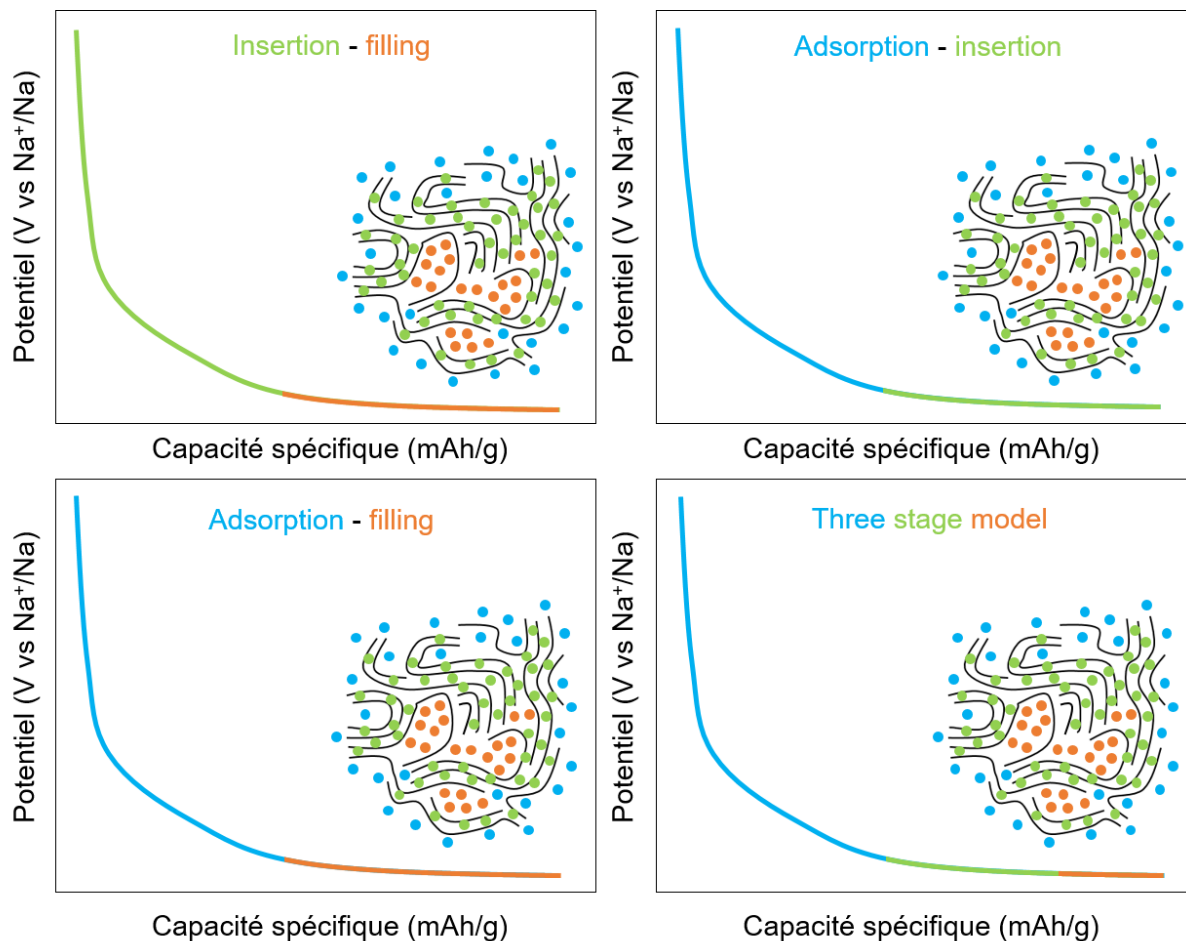


Figure 4 - Représentation des quatre modèles de sodation reportés dans la littérature et courbe galvanostatique associée.

A l'heure actuelle, on peut considérer en première approximation que la sodation s'effectue en trois étapes, même si la frontière entre ces mécanismes reste mal définie sur la courbe électrochimique.

L'adsorption d'ions s'effectue dans la région haut potentiel de la courbe galvanostatique, au-delà de 1V. Elle inclut aussi bien les phénomènes irréversibles liés à la formation de la SEI, que l'adsorption de sodium sur des sites chimiquement actifs (défauts structuraux, hétéroatomes, liaisons pendantes).

Entre 1V et 0,1V ce sont les phénomènes d'intercalation dans les domaines turbostratiques du carbone dur qui prédominent. Bien que cette intercalation ne soit pas possible dans le graphite, le désordre existant dans un carbone dur génère un empilement turbostratique des feuillets avec une distance interplanaire de 3,7 à 4 Å (contre 3,35 Å pour le graphite) compatible avec l'intercalation des ions Na^+ .

Enfin, à bas potentiel entre 0,1V et 0V vs Na^+/Na , la présence d'une microporosité dite « fermée » car très peu accessible permet l'adsorption d'ions et la réduction de ceux-ci pour former des clusters de sodium quasi-métallique. Sur la courbe galvanostatique, cela se traduit par un plateau à bas potentiel qui sera d'autant plus long que la quantité de sodium captée par la microporosité fermée sera grande, ce qui est une caractéristique essentielle pour disposer d'un carbone dur performant pour l'application Na-ion.

Au-delà de la compréhension des mécanismes de sodation des carbones durs, un autre écueil se doit d'être contourné dans le développement des carbones durs, à savoir la maximisation de l'efficacité coulombique au premier cycle. Les carbones durs restent des matériaux de surface spécifique supérieure à celle d'un graphite par

exemple, la quantité de sodium piégée dans la SEI est importante, induisant une capacité irréversible significative qu'il est nécessaire de contrôler.

Elaboration, structure et texture d'un carbone dur

Les précurseurs de carbones durs peuvent être rangés dans trois catégories : les polymères naturels (sucrose, cellulose...), les polymères synthétiques (résines phénoliques notamment) et les matériaux issus de la biomasse. A l'exception des résidus traces contenus dans la biomasse, ces précurseurs sont des carbohydrates avec notamment une composition centésimale variable en carbone, oxygène et hydrogène. Le traitement thermique de ce précurseur s'effectue en général en deux étapes. A basse température ($100 < T < 300$ °C), une étape de déshydratation est réalisée, qui va permettre le départ d'une majorité de molécules d'eau. Il reste alors majoritairement un squelette carboné dont le départ des molécules d'eau autorise l'initiation d'un mécanisme de réticulation. La seconde étape du traitement thermique est une pyrolyse (traitement thermique en l'absence d'agent chimique oxydant) réalisée entre 800 et 1500 °C qui permet la carbonisation du matériau, voire sa calcination, c'est-à-dire le départ des hétéroatomes et un enrichissement en carbone. L'ensemble de ces étapes de traitement thermique conduit donc d'une part à la vaporisation de molécules volatiles (principalement H₂O, CO, CO₂, hydrocarbures) ainsi qu'à un mécanisme de réticulation des atomes de carbone permettant l'apparition d'une porosité et de domaines graphitiques décrits par le modèle dit du « château de cartes » [8], modèle qui depuis a connu un certain nombre d'évolutions. Cette description phénoménologique conduit à une représentation schématique d'un carbone dur tel que représenté à la **Figure 5**.

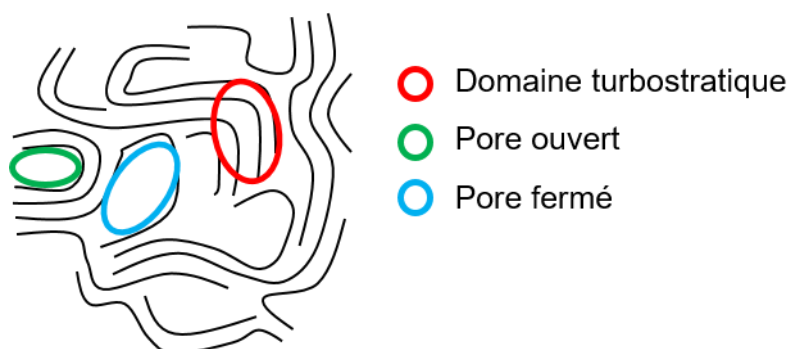
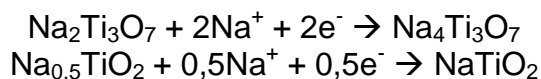


Figure 5 - Représentation schématique d'un carbone dur faisant apparaître un matériau désordonné, caractérisé par un empilement turbostratique des domaines aromatiques graphitisés ainsi qu'une texture tortueuse avec la présence de porosités accessibles et fermées.

2.1.1.2 Autres matériaux d'insertion

Hormis les carbones durs, il existe d'autres matériaux d'intercalation qui peuvent être utilisés en tant qu'anode. Si on peut mentionner les chalcogénures de métaux de transition à structure lamellaire, les MXènes (sortes de carbures métalliques bidimensionnels) et les matériaux organiques divers, les candidats principaux sont pour le moment les titanates de sodium et les oxydes de titane [9].

Les titanates de sodium Na₂Ti₃O₇ de structure tridimensionnelle et les titanates lamellaires Na_xTiO₂ font partie des matériaux d'intérêt, eu égard aux réactions de sodation suivantes :



La capacité spécifique massique associée à ces réactions est égale respectivement à 177 mAh/g et 152 mAh/g. Cette dernière valeur est liée à une sodation-désodation possible de seulement 0,5 Na⁺ sans quoi la structure lamellaire de ce titanate est irréversiblement perdue. En effet, il est nécessaire de conserver une fraction d'ions sodium dans l'espace interfeuillet de façon à conserver une alternance électrostatique de charges positives et négatives qui permet le maintien du caractère lamellaire du matériau. Ces titanates présentent néanmoins une faible tenue en cyclage, et d'autres matériaux à base de titane, oxydes notamment, s'avèrent plus intéressants.

Il existe différentes variétés allotropiques de dioxyde de titane : brookite, anatase, rutile et TiO₂ (B) (en référence à la structure des bronzes de tungstène) sont autant de polymorphes de TiO₂ pouvant être synthétisés en laboratoire, et qui ont été étudiés au regard de leurs performances électrochimiques, tant en lithiation qu'en sodation.

En effet, il est théoriquement possible de stocker un sodium par unité formulaire TiO₂ pour former le composé NaTiO₂ de capacité spécifique massique théorique de 335 mAh/g. Parmi les polymorphes susmentionnés de TiO₂, la structure anatase semble la plus pertinente pour réaliser l'intercalation électrochimique des ions sodium. En effet, la structure cristallographique de l'anatase présente des canaux de diffusion pour les ions Na⁺ dans 2 directions cristallographiques (axes a et b, voir **Figure 6**), et la sodation des sites interstitiels vacants est réalisée sans variation de volume de la structure rigide de l'oxyde.

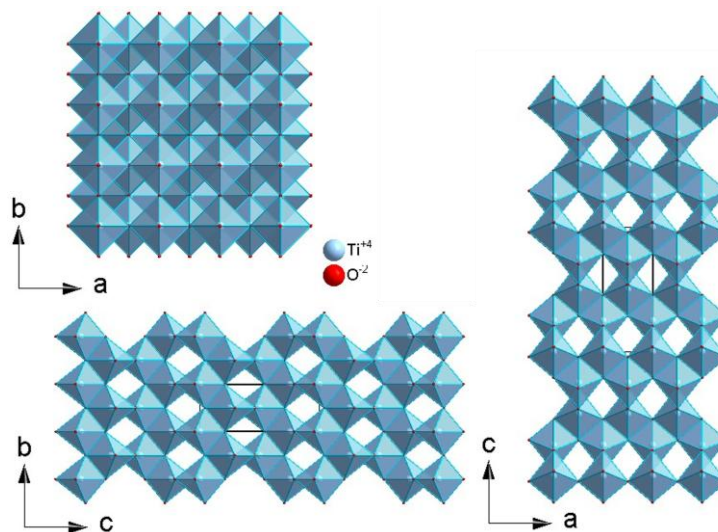


Figure 6 - Représentations structurales de TiO₂ anatase (structure quadratique I4₁/amd ; a = b = 3,79Å ; c = 9,51Å).

Associé au caractère abondant et non toxique de TiO₂, cela conduit à considérer l'anatase comme un matériau prometteur. Toutefois, l'utilisation du dioxyde de titane dans des applications électrochimiques nécessite d'en disposer à l'échelle nanométrique, et non pas comme un matériau massif. En effet, c'est seulement à l'échelle de nanoparticules que TiO₂ présente les propriétés de conductivités ionique et électronique suffisantes pour présenter des performances électrochimiques permettant d'envisager ce matériau comme anode de batterie Na-ion.

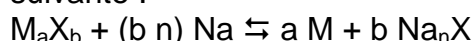
A noter toutefois que la réduction de taille à l'échelle nanométrique conduit à une augmentation inéluctable de la surface spécifique. Il en résulte une SEI plus

développée, et donc une capacité irréversible supérieure.

Il est également important de noter que le potentiel standard de TiO_2 vis-à-vis du sodium est relativement élevé (début de sodation centré vers 1,7 volts). Cette valeur est particulièrement haute pour un matériau d'électrode négative et TiO_2 devra être envisagé en tant qu'anode de batterie Na-ion principalement pour des applications bien spécifiques où la sécurité et la longévité du dispositif devra être privilégiée au détriment de la densité d'énergie.

2.1.2 Matériaux de conversion

Les matériaux de conversion, tout comme les matériaux d'alliages, présentent des capacités théoriques élevées. La réaction de conversion d'un composé MX avec M un métal de transition et X un élément du bloc p peut s'écrire de la manière suivante :



Au cours de la première décharge, le métal M est réduit au degré d'oxydation 0 sous la forme de nanoparticules intégrées au sein d'une matrice de Na_nX . Ces matériaux sont souvent préparés sous forme de nanoparticules dispersées au sein d'une matrice. En dépit de la capacité spécifique théorique élevée, principalement due au transfert de plusieurs électrons, le très fort changement de volume qui intervient lors de la réaction de conversion peut entraîner la pulvérisation des matériaux actifs et une baisse rapide de la capacité. En outre, d'autres limitations sont connues : la faible conductivité électrique des matériaux, la cinétique lente et une faible efficacité coulombique initiale. Afin de parer à ces problèmes, des stratégies telles que la nanostructuration ou l'élaboration de composites avec des matériaux carbonés ont été mises en place [10]. La nano-structuration des matériaux d'anode est la voie généralement étudiée car elle augmente le contact entre l'électrode et l'électrolyte, ce qui favorise la cinétique de transfert des ions Na^+ et réduit des changements de volume. Une morphologie poreuse s'adapte également aux changements de volume en fournissant plus de volume libre pour le stockage du sodium. La réversibilité du mécanisme de conversion est également un point important, car elle n'est souvent obtenue qu'après la première sodation, à la suite de quoi des réactions d'alliage seront plutôt observées. Le passage du matériau initial au matériau d'anode ayant piégé les ions sodium s'accompagne d'un changement de taille de grains, de la perte de matière active, de la formation de la SEI, et se traduit par une capacité irréversible élevée au premier cycle.

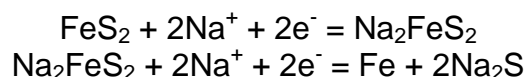
Pour des oxydes, lors du processus de sodation/désodation complet, le sodium peut former divers oxydes tels que Na_2O , Na_2O_2 et NaO_2 . La compréhension de l'évolution cristallographique des matériaux impliqués dans la réaction de conversion, l'étude de la cinétique et thermodynamique de cette réaction sont indispensables pour améliorer les performances de ce type d'anode.

De très nombreux composés inorganiques ont été étudiés dans l'espoir d'obtenir les performances annoncées, ils appartiennent pour la plupart aux grandes familles que sont les oxydes, les sulfures et séléniures, les nitrures et phosphures.

Les oxydes métalliques souffrent généralement d'une faible conductivité électronique et d'une perte de contact électrique lors du cyclage en raison de la pulvérisation de matériau. Un revêtement de carbone ou l'incorporation de nanomatériaux de carbone peut résoudre au moins partiellement ce problème. De très nombreux travaux ont été menés en ce sens.

Les sulfures métalliques sont également des matériaux largement étudiés qui présentent plusieurs avantages par rapport aux oxydes métalliques, tels qu'une

conductivité électrique plus élevée, une liaison M-S plus faible que la liaison M-O, ce qui augmente la cinétique de la réaction de conversion et conduit à une efficacité coulombique initiale plus élevée, à une meilleure réversibilité et à une plus faible expansion volumique. C'est pourquoi un certain nombre de sulfures métalliques à base de fer, d'étain, de cobalt, de nickel, de molybdène, de zinc, de titane et de tungstène ont été étudiés en tant qu'anodes [11]. Par exemple, parmi ces derniers, le sulfure de fer semble présenter certains avantages tels que des ressources naturelles abondantes, un caractère peu toxique et un faible coût, s'ajoutant bien sûr à une capacité spécifique théorique élevée. Le mécanisme de stockage des ions Na⁺ proposé pour la réaction de conversion est le suivant [12] :



Pour optimiser la formulation de l'électrode, des nanoparticules de FeS₂ sont incorporées dans une matrice de carbone poreux dopé à l'azote, qui favorise la stabilité structurale et accélère la cinétique de conversion, de sorte que ce composite présente une capacité de rétention de 430 mAh/g après 500 cycles à 5 A·g⁻¹ [12].

Des séléniures ont également été étudiés, comme MoSe₂ qui possède une bonne conductivité électrique, FeSe₂, TiSe₂, ... L'élaboration de nanoparticules ainsi que leur intégration dans des composites avec différentes formes de carbone, dopé ou non par des hétéroatomes, souvent l'azote, améliorent dans ce cas également les propriétés des anodes.

D'autres études ont également porté sur des phosphures et des nitrures avec des problématiques comparables.

Compte tenu de la très forte capacité spécifique théorique, de nombreux travaux ont porté sur la résolution des difficultés évoquées, comme la conception de nanostructures, généralement poreuses, ce qui confère au matériau d'électrode une grande surface, des canaux de diffusion accessibles aux cations et une meilleure adaptation aux changements de volume ; cependant, l'augmentation de la surface entraîne davantage de réactions secondaires, ce qui se traduit notamment par une faible efficacité coulombique au premier cycle. Le dopage avec des hétéroéléments contribue quant à lui à augmenter la conductivité électrique. Les mécanismes de la réaction de conversion dans ces systèmes restent souvent mal connus ; la connaissance de la cristallographie des différentes phases, l'étude de la cinétique et de la thermodynamique de ces réactions sont autant de points à travailler pour bénéficier au mieux des capacités théoriques de ces matériaux en tant qu'anodes de batterie Na-ion.

2.1.3 Matériaux d'alliage

Certains éléments du bloc p du tableau périodique comme le silicium, le germanium, l'étain ou le plomb du groupe 14 du tableau périodique, ou de la colonne 15 comme le phosphore, l'antimoine ou le bismuth, sont capables de s'allier avec le sodium pour former des composés binaires. Ces alliages qui peuvent être riches en sodium, candidats potentiels comme électrode négative dans les batteries Na-ion, sont susceptibles de conduire à des capacités spécifiques massiques très élevées (**Tableau 1**). En effet, ces alliages, qui présentent de fortes densités d'énergie et de faibles potentiels redox, sont des candidats très intéressants. Cependant, leur formation s'accompagne très souvent d'un changement structural important et brutal

et d'une expansion volumique entraînant la pulvérisation de l'électrode. Des stratégies pour limiter les conséquences de ce changement de volume doivent donc être mises en place. Il peut s'agir de la formulation des électrodes à l'aide de liants polymères ou de la nanostructuration des matériaux par exemple. Par ailleurs, comme pour tout dispositif de stockage de l'énergie de ce type, il est également indispensable d'adapter les électrolytes à la chimie mise en jeu dans l'accumulateur considéré.

Tableau 1 - Différents alliages et propriétés liées à leur sodation

Élément	Alliage	Capacité théorique (mAh/g)	Expansion volumique (%)	Référence
Si	NaSi	954	144	[13]
Ge	NaGe	369	126	[14]
Sn	Na ₁₅ Sn ₄	847	420	[15]
Pb	Na _{3,75} Pb	485	365	[13]
P rouge P noir	Na ₃ P	2596	400 500	[16]
Sb	Na ₃ Sb	660	390	[20]
Bi	Na ₃ Bi	365	250	[13]

Pour le silicium, abondant dans la croûte terrestre et efficace dans le cas des batteries Li-ion, la capacité spécifique théorique pour un alliage NaSi est de 954 mAh/g [13]. Cependant, la formation de NaSi n'est pas favorisée, ni par la structure cristalline, ni par la lenteur de la cinétique de diffusion du sodium, liée à la faible conductivité électrique du silicium. Ainsi, l'utilisation de silicium **amorphe** montre tout son intérêt. De plus, la **nanostructuration** et la **combinaison avec des matrices** conductrices peuvent conduire à des électrodes de capacités spécifiques élevées.

Le germanium quant à lui s'allie bien au sodium lorsqu'il est amorphe, pour former NaGe, conduisant à une capacité spécifique théorique de 369 mAh/g [14], qui est de l'ordre de grandeur de celle d'un carbone dur. Il est de plus assez peu abondant dans la croûte terrestre. Le caractère **amorphe** du germanium demeure tout au long du cyclage. La **nanostructuration** et/ou **l'encapsulation**, améliorant la diffusion des ions et la conductivité électronique tout en limitant les changements de volume, peuvent conduire à de nettes améliorations, qui risquent cependant de ne conduire qu'à des résultats modérés.

L'étain est un matériau d'anode prometteur avec une capacité spécifique théorique élevée de 847 mAh/g en stockant 3,75 Na⁺ [15]. De plus, il est non toxique, très abondant et peu coûteux. La sodation maximale conduirait à la phase Na₁₅Sn₄, mais les étapes intermédiaires menant au composé le plus riche restent en discussion. Les calculs DFT (Density Functional Theory) de Chevrier *et al.* indiquent les étapes de sodation avec la formation des composés NaSn₅, NaSn, Na₉Sn₄, puis Na₁₅Sn₄ [14]. Les résultats expérimentaux montrent cependant le passage par d'autres phases, notamment des phases amorphes, avant d'atteindre la phase finale Na₁₅Sn₄. L'expansion volumique totale en fin de sodation, estimée à 420%, entraîne des fissurations de l'électrode et une perte de capacité. La **nanostructuration** du matériau fait l'objet de travaux de recherche, de même que son incorporation dans des **matrices carbonées** qui vont limiter les changements de volume ainsi que

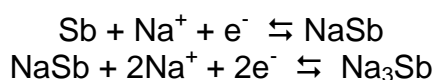
l'agrégation des particules [11].

En raison de sa masse et de sa toxicité, le plomb n'est généralement pas considéré comme une anode souhaitable pour les batteries Na-ion. Cependant, c'est un élément qui se recycle de manière particulièrement efficace (99% de taux de recyclage). Le processus de sodation par formation d'alliages s'effectue, comme pour l'étain, en plusieurs étapes qui fait intervenir les alliages NaPb₃, NaPb, Na₉Pb₄ jusque Na₁₅Pb₄ [13].

Le phosphore, relativement abondant dans la croûte terrestre, avec un poids atomique assez faible, possédant la capacité spécifique théorique la plus élevée (2596 mAh/g), et la possibilité de former des phases sodées de type Na₃P, à bas potentiel (0,5 V) apparaît comme un très bon candidat [16]. Il existe sous trois formes allotropiques : le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. Ces deux derniers sont stables à température et pression ambiantes, contrairement au phosphore blanc hautement toxique et instable. Le phosphore rouge n'est pas toxique et peut stocker les ions Na⁺ à l'état amorphe, mais sa très faible conductivité électrique et un changement de volume important de 400 % limitent son application. Cependant, en mélange avec diverses variétés de carbone, il montre tout son intérêt. Diverses méthodes de synthèse ont été employées pour préparer des **composites** impliquant le phosphore rouge et diverses variétés de matériaux carbonés comme des nanotubes, des matériaux graphéniques, des nanosphères, des carbones poreux, etc. au sein desquels le phosphore reste piégé et qui permettent souvent une limitation de l'expansion volumique [17]. Les performances électrochimiques de ces matériaux étant parfois affectées par la couverture limitée du carbone tant en surface qu'en épaisseur, conduisant à un mauvais contact électrique. Les nanocages de carbone, qui présentent une grande surface spécifique, de larges cavités intérieures et une conductivité électrique élevée. Cela en fait des hôtes idéaux qui peuvent accueillir une quantité élevée de phosphore (85% en masse) tout en offrant l'espace pour absorber les changements de volume et qui permettent un transport d'électrons rapide [18].

Le phosphore noir, de structure orthorhombique, lamellaire, est la variété allotropique la plus stable et présente une bonne conductivité électronique. Les principaux problèmes rencontrés à l'heure actuelle sont la complexité de son processus de synthèse et sa facile oxydation à l'air. Le dopage par du soufre d'un composite phosphore noir-TiO₂ augmente la stabilité du phosphore noir tandis que la formation de liaisons P-S et P-Ti fortes peuvent réduire l'expansion du volume au cours du cyclage et permettre d'excellentes performances électrochimiques [19].

L'antimoine est un élément intéressant avec un de ses allotropes qui présente des caractéristiques structurales idéales pour l'insertion des ions Na⁺ et une capacité spécifique théorique élevée de 660 mAh/g. Le mécanisme de formation d'alliages avec Na pendant le processus de charge/décharge suit les équations suivantes [20] :



Cependant, certaines phases intermédiaires sont **amorphes**, ce qui ne permet pas de les identifier avec précision, mais elles permettraient de minimiser les effets causés par l'expansion volumique. Malgré les avantages apparents de l'antimoine massif, son utilisation reste incertaine. L'une des principales raisons est la forte expansion du volume d'environ 390% au cours du processus de formation d'alliages ; l'autre inconvénient est la cinétique lente de la formation des alliages.

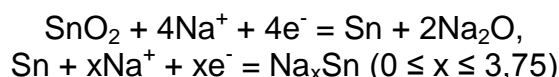
Dans ce cas encore, la formation de **composites** avec du carbone est très efficace : encapsulation dans un réseau de carbone amorphe 3D, nanoparticules de Sb intégrées dans une matrice de carbone poreux, par exemple. Il existe par ailleurs un autre moyen d'atténuer ces problèmes en formant des composés intermétalliques avec des éléments inactifs, tels que NiSb, Cu₂Sb, FeSb₂ ou ZnSb, dans lesquels le métal agit comme un tampon mécanique pour atténuer les changements de volume.

Le bismuth possède une structure cristalline lamellaire avec une distance interfeuille de 395 pm, qui peut permettre l'insertion d'un grand nombre d'ions Na⁺, et est donc considéré comme un matériau d'anode potentiel pour les batteries Na-ion. Les alliages NaBi et Na₃Bi peuvent se former de manière réversible, mais leurs performances en cyclage se dégradent dans le temps en raison de la forte expansion de leur volume. Les efforts de recherche se concentrent une fois encore sur des **charges de carbone** appropriées et des **modifications morphologiques** afin de minimiser le changement de volume.

2.1.4 Matériaux de conversion et d'alliage

Il apparaît que certains composés métalliques comme les oxydes, les sulfures, les séléniures, les tellurures, etc. peuvent combiner la réaction de conversion des cations et la réaction d'alliage des métaux, où les produits de conversion Na₂O, Na₂S, Na₂Se, Na₂Te, etc. peuvent agir comme une matrice qui va limiter les conséquences de la variation de volume liée à la réaction de formation d'alliage.

A titre d'exemple, les oxydes MO_x réagissent avec le sodium par une réaction de conversion pour former Na₂O et M métallique, puis l'élément M métallique continue à réagir avec Na⁺ par une réaction de type formation d'alliage. Les oxydes d'étain, SnO et SnO₂, qui peuvent offrir une capacité spécifique théorique élevée, un faible coût et un bon environnement, sont donc des anodes alternatives émergentes. Le mécanisme de sodation/désodation peut être résumé comme suit :



Cependant, comme pour les matériaux d'alliages et les matériaux de conversion, il est nécessaire d'avoir recours à la combinaison de la nanostructuration des électrodes et du revêtement ou élaboration de composite avec un matériau carboné.

En conclusion de cette vue d'ensemble des matériaux d'électrodes négatives pour batteries Na-ion, la **Figure 7** récapitule leurs performances associées au type de mécanisme mis en jeu.

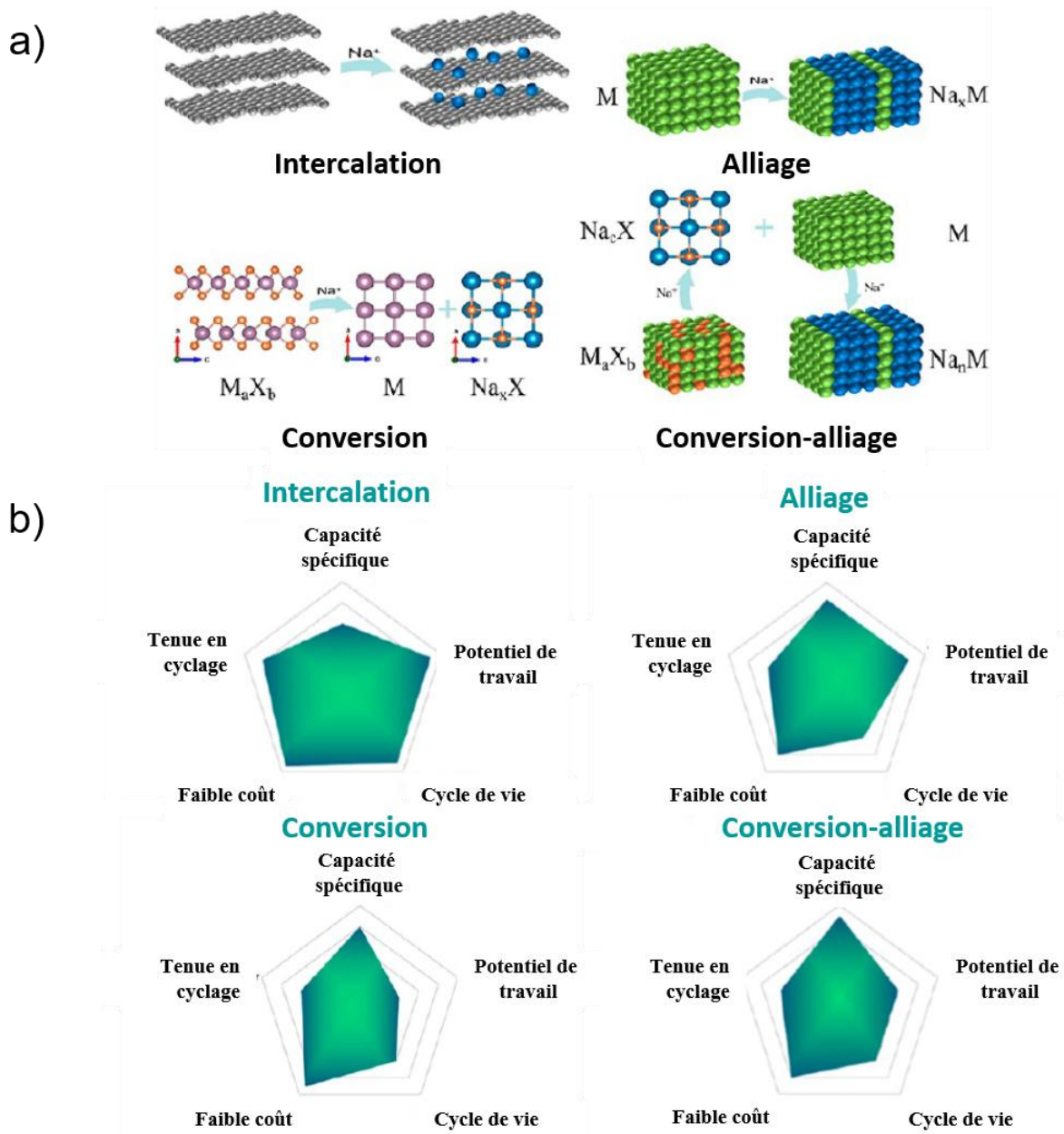


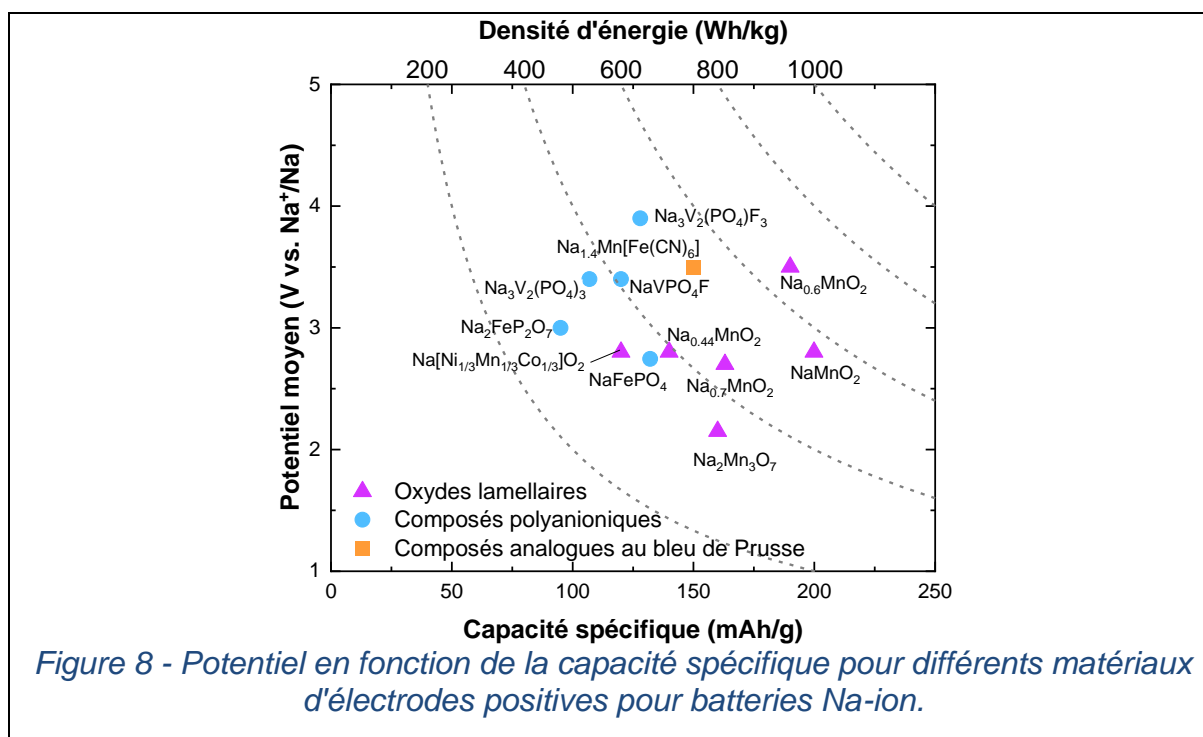
Figure 7 – a) Représentation schématique du stockage du sodium dans les différentes catégories de matériaux d'électrode négative. b) Diagramme de Kiviat rassemblant des paramètres clés pour les différents types de matériaux d'électrodes négatives de batterie Na-ion. (Adapté de [12]. Copyright 2025 American Chemical Society).

À retenir

- Un matériau d'électrode négative doit présenter le plus bas potentiel redox (par rapport au couple de référence Na^+/Na), la plus faible masse molaire de l'hôte, tout en présentant la capacité d'accueillir le plus grand nombre d'ions sodium possible.
- Les carbones durs, carbones non graphitisables désordonnés et tortueux sont actuellement les matériaux d'insertion les plus utilisés en tant qu'anode de batterie Na-ion.
- D'autres matériaux d'alliage et de conversion présentent de fortes potentialités en tant que matériaux d'électrode négative.

2.2 Matériaux d'électrode positive

Les matériaux d'électrode positive doivent répondre à un certain nombre de spécifications comme un haut potentiel redox et une grande capacité spécifique – c'est-à-dire un matériau le plus riche en sodium pour la plus faible masse molaire – ce qui permettra d'avoir la plus haute densité d'énergie possible. D'autres facteurs comme la durée de vie et la stabilité structurale sont également à prendre en compte. Enfin, dans un souci de développement durable, le choix des éléments utilisés dans le matériau est crucial puisqu'il va impacter le coût ou la durabilité. Il existe trois principales classes de matériaux d'électrodes positives qui se différencient aussi bien par leur composition chimique que par leur structure cristallographique : les oxydes (lamellaires) de métaux de transition, les matériaux polyanioniques, et les analogues de Bleu de Prusse (PBAs). La Figure 8 répertorie les principaux matériaux d'électrode positive pour batteries Na-ion mentionnés dans la littérature, parmi les classes de matériaux les plus étudiées.

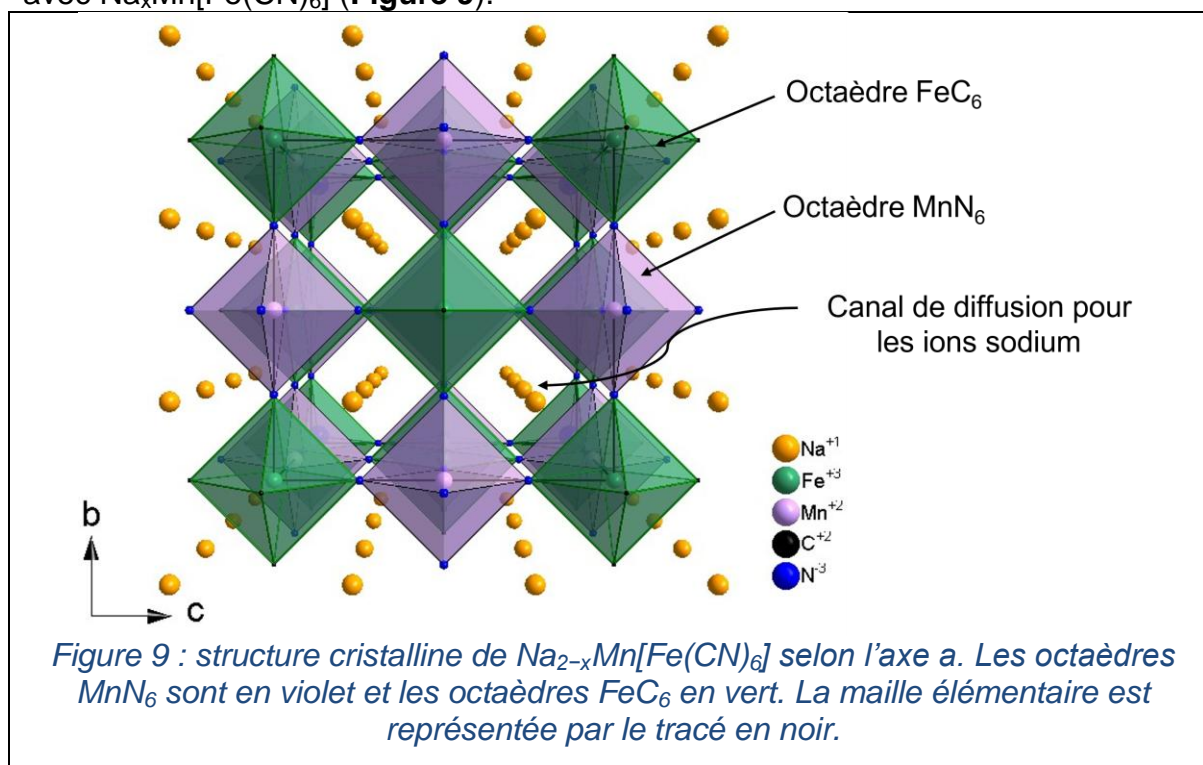


Il apparaît clairement que les oxydes lamellaires de métaux de transition délivrent les meilleures capacités spécifiques mais à des tensions plus faibles que les composés polyanioniques qui possèdent en revanche une capacité moindre. Les PBAs présentent des capacités et tensions de fonctionnement intermédiaires entre les deux premiers.

2.2.1 Analogues du bleu de Prusse

Le bleu de Prusse, premier pigment synthétique créé au XVIII^{ème} siècle, est un composé bleu de formule $\text{Fe}_4^{+III}[\text{Fe}^{+II}(\text{CN})_6]_3$. Sa structure moléculaire est ainsi caractérisée par la présence de fer ferreux et ferrique. Au-delà de son utilisation traditionnelle en peinture, le bleu de Prusse est aujourd'hui utilisé dans divers domaines comme la biomédecine, la désalinisation de l'eau de mer, les capteurs électrochimiques, l'électrocatalyse ou encore la photocatalyse. Mais le bleu de Prusse et ses dérivés ont également retenu l'attention dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Les analogues du bleu de Prusse, répondant à la formule générale $\text{A}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec A un métal alcalin, M et M' un métal de

transition (M,M' = Fe, Mn, Ni, Cu,...) ont également élargi leur utilisation au domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Leur structure particulière forme des canaux tridimensionnels permettant la diffusion de l'ion alcalin A comme présenté avec $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (**Figure 9**).



Ces analogues de bleu de Prusse sont intéressants du point de vue de leur capacité spécifique théorique élevée. Ils bénéficient d'un faible coût d'élaboration puisque leur composition repose sur l'utilisation d'éléments abondants, ce qui facilite leur développement à l'échelle industrielle. De plus, le réseau tridimensionnel fournit une bonne stabilité de la structure durant le cycle de charge et de décharge. Néanmoins, ces matériaux souffrent de plusieurs limitations : le contrôle de la teneur en eau dans la structure au cours de la synthèse est complexe, une efficacité énergétique initiale (ICE) très faible et une tenue en cyclage limitée. D'un point de vue industriel, ces analogues de bleu de Prusse sont étudiés comme matériaux d'électrode positive par société américaine Novasis®.

2.2.2 Matériaux polyanioniques

Parmi les autres candidats comme matériaux d'électrode positive, les composés polyanioniques sont très étudiés. Leur structure est formée par des polyèdres polyanioniques et des polyèdres de métaux de transition. La formule chimique générale s'écrit $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{X}_a\text{O}_b)_z\text{Z}_w$ avec M un ou plusieurs métaux de transition (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, ...), X généralement P ou S et Z principalement OH ou F. L'arrangement structural des différents polyèdres forme, tout comme pour les PBA, des canaux rendant possible la diffusion du sodium.

Phosphates

Parmi les matériaux polyanioniques, les composés avec un groupement phosphate sont les plus étudiés aujourd'hui. Au regard des performances de la structure olivine LiFePO_4 (LFP) dans les systèmes Li-ion, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés à son équivalent NaFePO_4 . Ce matériau présente plusieurs polymorphes reportés dans la littérature [21]. Les études comparatives entre LiFePO_4 et NaFePO_4

concluent que les performances électrochimiques de l'analogue au sodium sont limitées. Toutefois, des travaux récents ont pu montrer que la nanostructuration de NaFePO_4 permettait d'atteindre d'excellentes performances électrochimiques car la phase devient amorphe au cours du premier cycle de charge et de décharge, améliorant significativement la mobilité des ions Na^+ . Le composé NaMnPO_4 , analogue de NaFePO_4 , présente une stabilité thermodynamique élevée mais souffre de limitations électrochimiques. Des travaux sur la phase mixte fer/manganèse $\text{NaMn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ sont également reportés.

Pyrophosphates

Les pyrophosphates $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{P}_2\text{O}_7)_z$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{V}$ et $x > 1$ cristallisent dans une structure triclinique, tétragonale, orthorhombique ou monoclinique suivant le métal ou la voie de synthèse utilisée. Les pyrophosphates de Fe, V ou Mn sont les plus étudiés car ce sont les plus actifs électrochimiquement en raison de la stabilité du groupe (P_2O_7) . Cependant, les capacités délivrées ne sont pas très élevées. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ a été le premier pyrophosphate étudié comme matériau d'insertion de sodium. Sa structure tridimensionnelle en « zig-zag » offre la formation de tunnels permettant la diffusion du sodium. Barpanda *et al.* [22] ont reporté que le matériau délivrait une capacité spécifique réversible de 82 mAh/g avec une tension de fonctionnement de 3 V vs. Na^+/Na correspondant effectivement au couple redox $\text{Fe}^{+III}/\text{Fe}^{+II}$.

Cas des phosphates de vanadium

Les phosphates de vanadium sont très étudiés car ce sont de très bons conducteurs ioniques en lien avec leur cristallographie (structure NASICON).

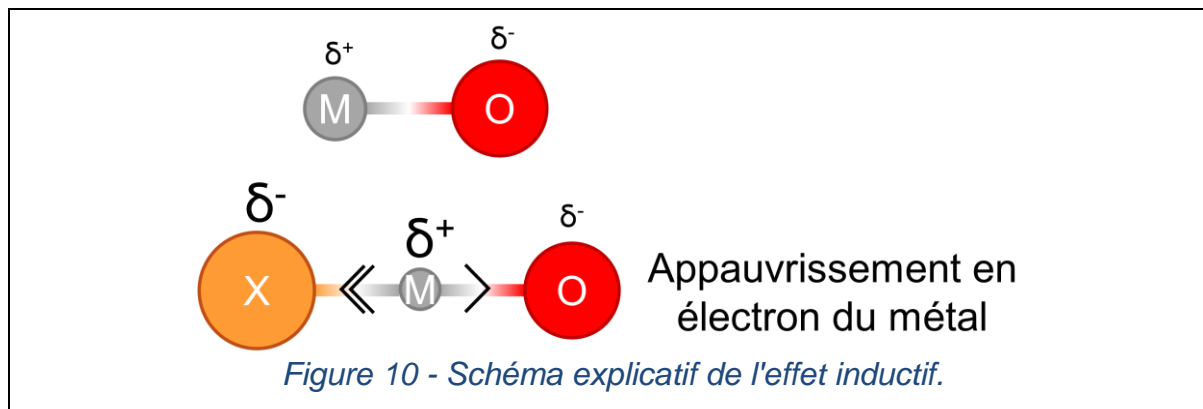
La structure Na Superionic CONductor (**NASICON**) est similaire à celle de la phase $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$. Elle consiste en des octaèdres MO_6 connectés par leurs sommets et des tétraèdres PO_4 formant un réseau 3D. Cette structure particulière permet la diffusion du sodium dans la structure.

Parmi ces phases, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) est largement étudiée [23]. La caractérisation électrochimique en batterie sodium-ion remonte au début des années 2000. Il est reporté que deux ions sodium peuvent être désinsérés de la structure, ce qui correspond à l'oxydation du vanadium V^{+III} en V^{+IV} avec un plateau au potentiel autour de 3,3 V vs. Na^+/Na . De plus, il est possible d'insérer un ion sodium supplémentaire dans le composé sodé $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ via la réduction du V^{+III} en V^{+II} , formant ainsi $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Les performances de ce matériau peuvent alors atteindre la capacité théorique de 117mAh/g lorsqu'il est préparé sous forme de nanomatériaux avec un enrobage de carbone.

Cas des fluorophosphates de vanadium

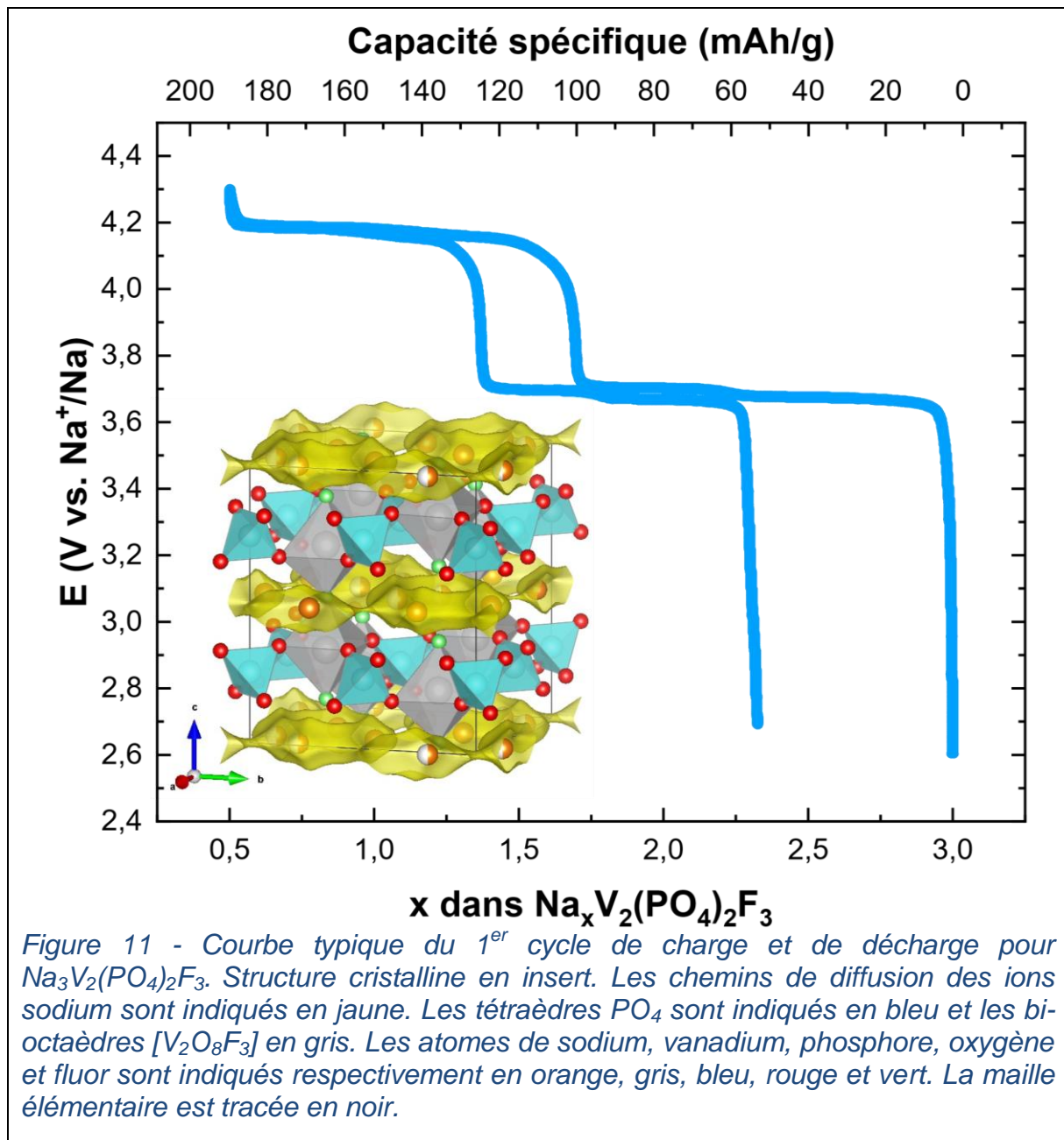
Afin d'améliorer les performances des composés cités précédemment, il est possible d'augmenter le potentiel redox via l'effet inductif.

L'**effet inductif** a été mis en évidence par Goodenough *et al.* [24]. Il permet de moduler le potentiel redox de ces composés. En introduisant un élément plus ou moins électronégatif, le caractère ionique de la liaison métal-oxygène peut être modifié (**Figure 10**).



Ainsi, dans les fluorophosphates, la forte électronégativité du fluor, combinée à celle du groupement phosphate, augmente le caractère oxydant du métal de transition en l'appauvrissant en électron. Par conséquent, le potentiel redox s'en trouve accru.

Ainsi une capacité de 105 mAh/g au régime de C/10 au potentiel moyen de 3,95 V vs. Na⁺/Na (couple redox V^{+IV}/V^{+III}) est obtenu pour la phase de structure Nasicon Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (NVPF) [25].-Une courbe de 1^{ère} charge et de décharge type d'une phase NVPF est présentée dans la **Figure 11** où deux plateaux peuvent être distingués. La maille élémentaire de NVPF est représentée en insert. Les chemins de diffusion des ions Na⁺ dans la structure sont visualisables en jaune. Ainsi, les ions sodium migrent selon deux directions (a et b), créant un chemin de diffusion bi-dimensionnel. Cela explique alors les bonnes performances du matériau.



La société amiénoise Tiamat® a commercialisé en octobre 2023 et en partenariat avec Adeo® et Leroy-merlin® le premier outil fonctionnant avec une batterie Na-ion utilisant la chimie fluorophosphate-vanadium.

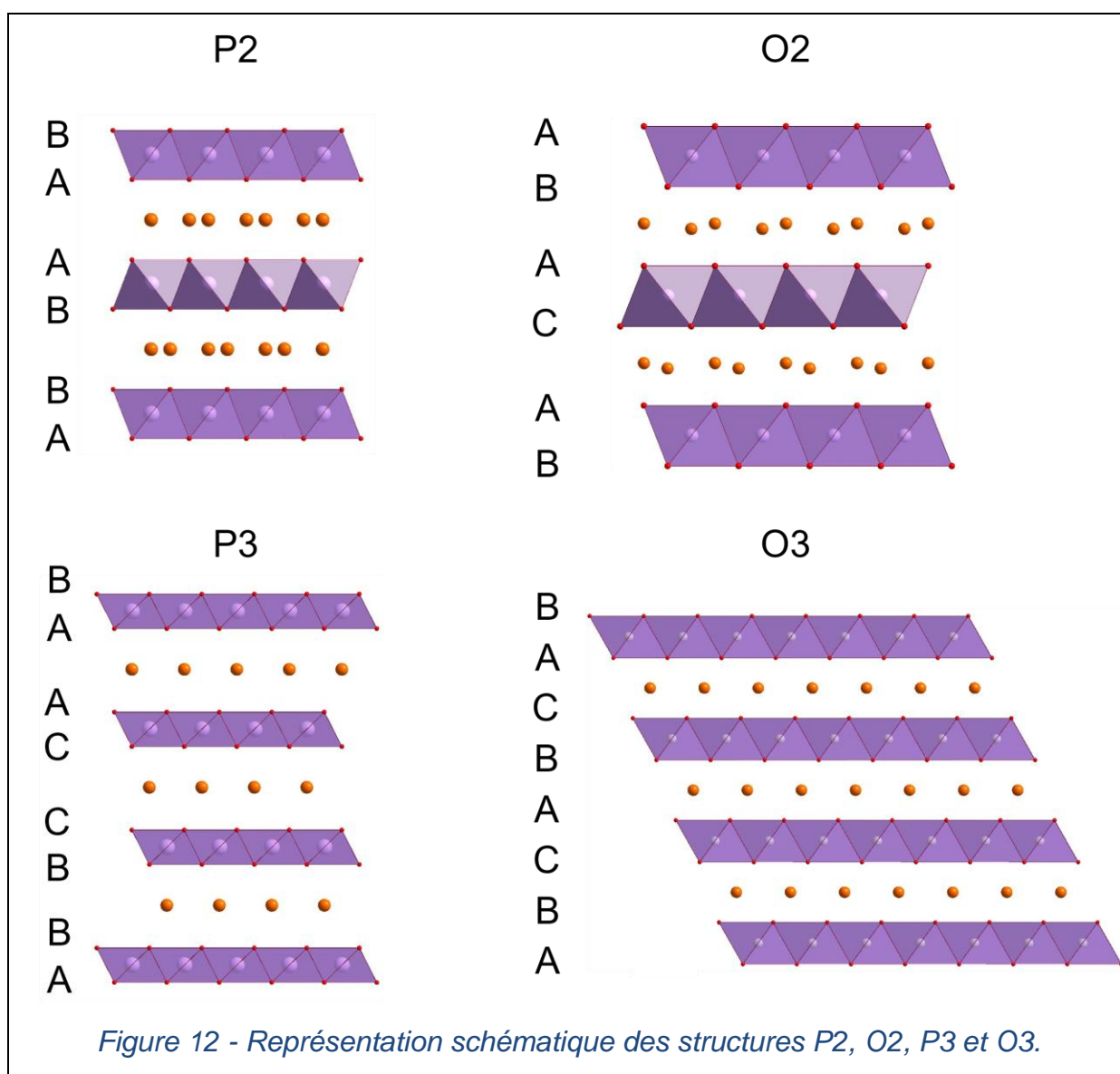
Sulfates

Les composés sulfates de formule Na₂M(SO₄)₂ (M = Mn, Fe) sont intéressants car l'électronégativité supérieure du groupement sulfates (SO₄²⁻) comparée à celle de (PO₄)³⁻ et de (P₂O₇)⁴⁻ permet d'augmenter le potentiel redox M^{+III}/M^{+II} du matériau. Par exemple, le composé Na₂Fe(SO₄)₂ [26] présente une tension de fonctionnement de 3,40 V vs Na⁺/Na. Malgré le potentiel redox intéressant, les faibles coûts d'élaboration et leur sécurité, les capacités délivrées ne dépassent pas 100 mAh/g, leur sensibilité à l'humidité, leur faible conductivité et leur faible stabilité thermique sont les inconvénients mentionnés dans la littérature.

2.2.3 Les oxydes de métaux de transition

Les **oxydes de métaux de transition** s'écrivent avec la formule générale Na_xMO_2 avec M un ou plusieurs métaux de transition 3d (Mn, Ni, Co, ...) et avec $x \leq 1$. Ces oxydes sont constitués de couches d'octaèdres MO_6 qui sont reliés par les arêtes. L'alcalin (Li, Na, K) se situe entre ces feuillets.

Les premières études concernant ces matériaux lamellaires remontent aux années 1970 par le groupe bordelais de Claude Delmas qui a étudié de nombreuses phases dans le système Na_xMO_2 (M = Mn, Co, Cr, Ni, V, Mo) [27]. Un peu plus tard, en 1980, le même groupe a proposé une classification qui permet de décrire leur structure lamellaire [28]. La classification proposée permet ainsi de décrire l'empilement ainsi que la coordination des ions. Elle compte quatre structures : P2, O2, P3 et O3. La lettre décrit la coordination du métal alcalin ; prismatique trigonale (P) ou octaédrique (O). Enfin, le chiffre définit la séquence d'empilement des couches d'octaèdres : ABAB... (2) ou ABCABC... (3) (**Figure 12**).

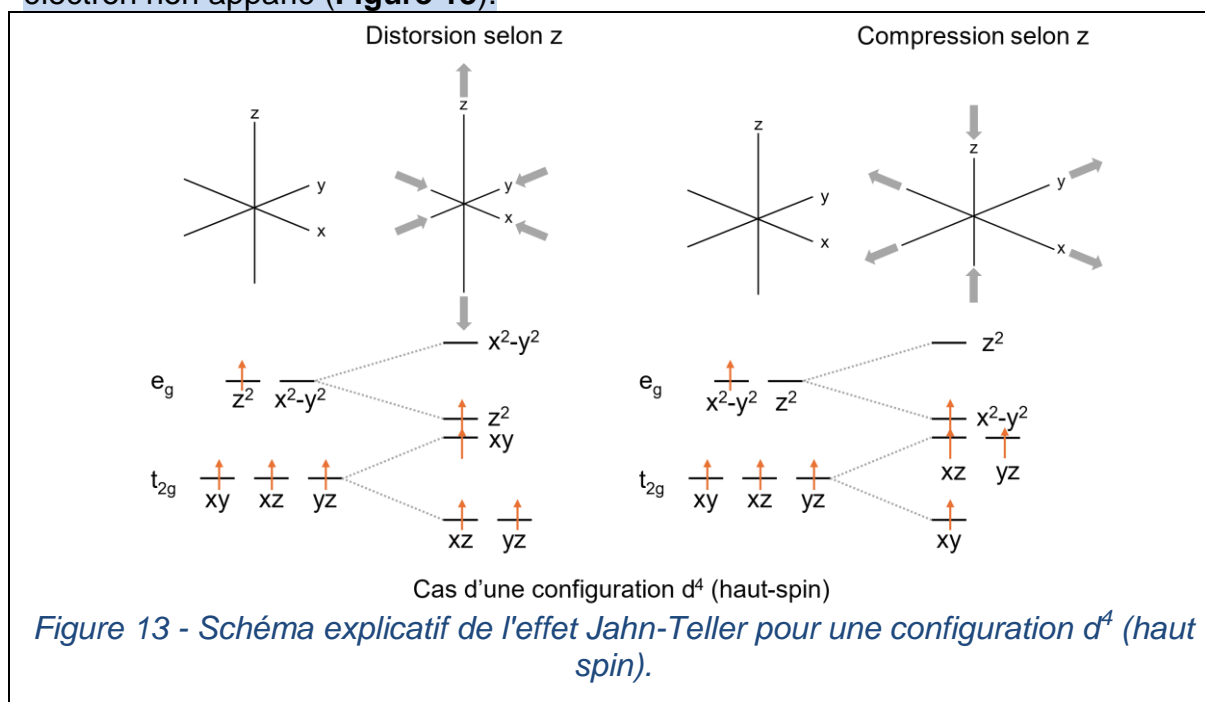


Parmi les structures étudiées, les oxydes lamellaires reportés dans la littérature cristallisent principalement dans des structures P2 et O3. Les structures-types P2 sont plutôt obtenues pour des teneurs en sodium de $0,6 < x < 0,7$ et les structures-

types O3 pour des teneurs supérieures.

En s'appuyant sur les connaissances acquises sur le matériau d'électrode positive historique Li_xCoO_2 utilisé pour la batterie Li-ion, son homologue Na_xCoO_2 a été le 1^{er} matériau étudié pour les batteries sodium-ion. Cependant, malgré des capacités intéressantes (120-140 mAh/g), de nombreuses transitions de phases sont constatées, ce qui n'a pas permis son développement. De plus, le cobalt est un élément très coûteux et relativement peu abondant et son utilisation n'est donc pas adaptée avec un enjeu de développement durable. Afin de s'affranchir de ces problématiques de durabilité et de coût notamment, les oxydes de manganèse suscitent un grand intérêt. Cet élément est en effet très abondant (950 ppm dans la croûte terrestre, contre 84 et 25 ppm pour Ni et Co respectivement) [29], peu coûteux et non toxique. Ce système recense un grand nombre de phases présentant des teneurs en sodium variables. En fonction de cette teneur, on observe diverses structures cristallines : des oxydes lamellaires (pour $x > 0,5$), des structures tunnels (pour $x < 0,5$) et des spinelles. Les phases α - et β - NaMnO_2 qui adoptent des structures lamellaires révèlent des capacités intéressantes mais des transitions de phases sont là aussi observées. Récemment, les travaux de Jung *et al.* [30] ont démontré que ces transitions de phases étaient associées à la **distorsion de Jahn-Teller** lors des cycles de charge et de décharge.

En 1937, Jahn et Teller ont énoncé un principe fondamental de la chimie quantique : tout système moléculaire non linéaire présentant une dégénérescence électronique est instable et subira une distorsion géométrique spontanée afin de lever cette dégénérescence, au détriment de sa symétrie, mais au bénéfice de son énergie totale. L'effet Jahn-Teller est particulièrement marqué dans les géométries hautement symétriques telles que les octaèdres et les tétraèdres, et il se manifeste de manière caractéristique dans les configurations électroniques impliquant des orbitales d. Dans le cas des complexes octaédriques, cette distorsion se traduit par un allongement ou une compression tétragonale, entraînant un déplacement des atomes selon l'axe z. Cet effet est particulièrement marqué pour les configurations électroniques d^4 (haut spin), d^7 (bas spin) et d^9 où l'une des orbitales e_g contient un électron non apparié (Figure 13).



Les phases P2-Na_xMnO₂ avec 0,5 < x < 0,7 sont majoritaires parmi les oxydes de manganèse. La compensation de charge est assurée par l'oxydation du Mn^{+III} en Mn^{+IV} mise en évidence par la formule : Na_xMn_x^{+III}Mn_{1-x}^{+IV}O₂ avec une capacité délivrée atteignant 190 mAh/g.

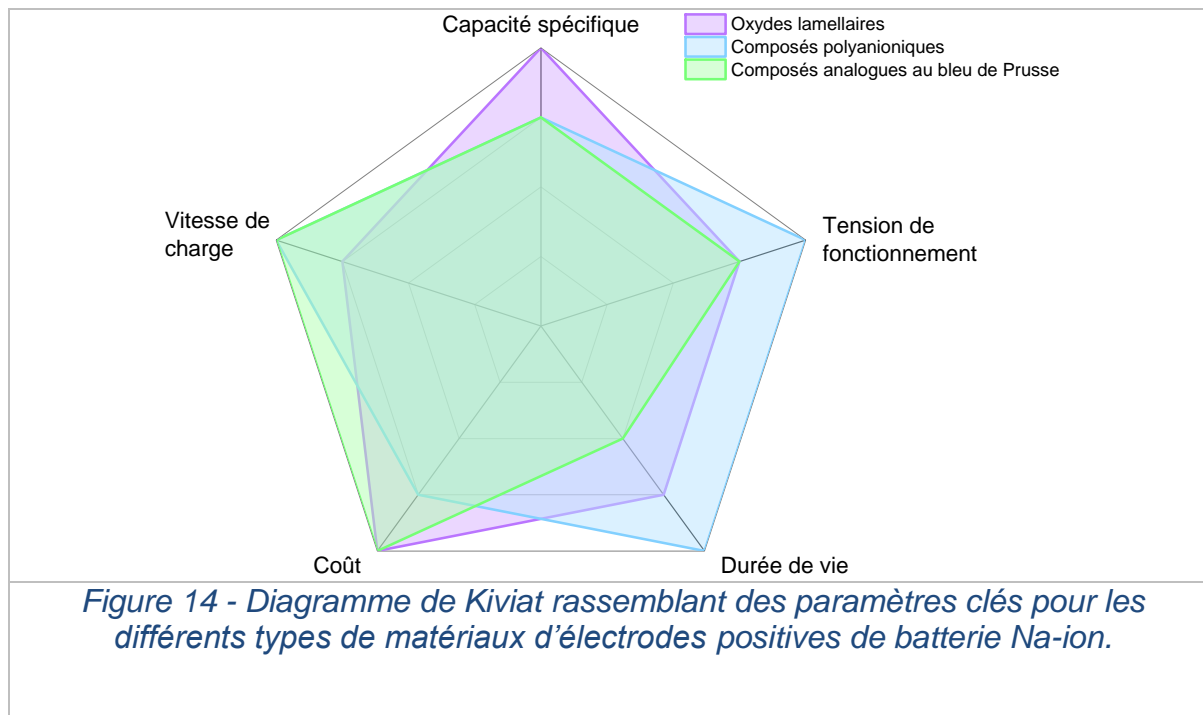
En conclusion, les matériaux Na_xMnO₂ offrent des performances électrochimiques intéressantes. Toutefois, en raison de la présence du Mn³⁺ actif avec l'effet Jahn-Teller qui entraîne une instabilité structurale au cours du cyclage, leur application est limitée. L'amélioration des performances est alors essentielle pour espérer une future application pratique. Ceci est notamment apporté par la substitution du manganèse par d'autres métaux de transitions. Aujourd'hui, de nombreux travaux consistent à introduire des éléments électrochimiquement actifs (Ni²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, etc.) ou inactifs (Mg²⁺, Ca²⁺, Ti⁴⁺, Cu²⁺, etc.). Les éléments électrochimiquement actifs permettent d'ajuster le potentiel de fonctionnement en exploitant les propriétés des couples redox. Les éléments inactifs, eux, donnent la possibilité de stabiliser la structure lamellaire améliorant ainsi les performances lors du cyclage. Du point de vue de l'application pratique, le manganèse et le fer, abondants et peu coûteux, sont une fois de plus des candidats de choix. L'ajout de nickel permet d'augmenter la tension de fonctionnement de la batterie grâce à son couple redox Ni^{+IV}/Ni^{+II}. D'autres matériaux combinant 3 éléments comme NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (Na-NMC) en sont un exemple ou encore l'oxyde Na_[4/9]Mn_{1/3}Mg_{1/8}Ti_{1/6} commercialisé par la société anglaise Faradion[®]

L'extension du concept d'alliage à haute entropie aux oxydes a donné naissance à une nouvelle famille de matériaux. Ces matériaux se caractérisent par une entropie de configuration élevée et une grande complexité structurale, ouvrant ainsi de nouvelles voies pour l'optimisation des électrodes de batterie.

Un **oxyde à haute entropie** est défini comme un matériau composé d'au moins 4 ou 5 éléments. Ces différents éléments doivent être répartis sur tous les sites cristallographiques. La présence de nombreux éléments permet d'augmenter l'entropie de configuration. Cette entropie joue un rôle stabilisant ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) ce qui favorise la formation d'une seule phase solide plutôt que de plusieurs phases distinctes.

Pour finir, un nouveau paradigme a émergé avec la découverte récente de la participation conjointe du métal et de l'oxygène (via un processus redox anionique) aux réactions d'oxydoréduction dans le cas des systèmes Li-ion. Le rôle précis du couple redox de l'oxygène dans ces mécanismes demeure toutefois un sujet de débat au sein de la communauté scientifique [31-33].

En conclusion des différentes classes de matériaux présentés dans cette partie, la **Figure 14** permet de résumer leurs avantages et inconvénients.



À retenir
<ul style="list-style-type: none"> - Un matériau d'électrode positive doit posséder le plus haut potentiel redox, la plus petite masse moléculaire pour la plus grande teneur en sodium. - Trois familles de matériaux sont étudiées : les composés analogues au bleu de Prusse, les composés polyanioniques et les oxydes lamellaires.

3 Conclusion

Les batteries Li-ion sont depuis de nombreuses années maintenant l'un des dispositifs majeurs de stockage de l'énergie, issus d'un vaste travail de recherche sur plusieurs décennies. Afin de pallier la problématique de la criticité et du coût de certains de ses éléments constitutifs, notamment le lithium, les batteries Na-ion bénéficient d'un important regain d'intérêt. Bien que leur densité énergétique soit moindre, elles constituent un complément et/ou une alternative prometteuse aux batteries Li-ion pour certaines applications telles que le stockage stationnaire de l'énergie intermittente.

L'optimisation des performances de ces batteries passe par celle des matériaux constituant les électrodes négative et positive, celles-ci constituant des structures hôtes pour les ions sodium qui vont se déplacer d'une électrode à l'autre lors des cycles de charge et de décharge de la batterie. Il est notamment essentiel de développer des matériaux avec une grande capacité de stockage, un potentiel de fonctionnement élevé à l'électrode positive et bas à la négative, ainsi qu'une bonne cyclabilité.

Il est possible de classer les matériaux d'électrode négative selon leur mode de stockage des ions sodium : on peut distinguer les matériaux d'insertion, de

conversion, d'alliage, et de conversion-alliage. Parmi les matériaux d'insertion, les carbones durs sont les plus étudiés en raison de leurs performances et de leur élaboration relativement simple. Les matériaux de conversion, d'alliage et de conversion-alliage font intervenir des éléments métalliques et possèdent généralement des capacités très élevées, mais il est souvent nécessaire de passer par leur nanostructuration, leur utilisation dans des composites, voire leur amorphisation afin de pallier les problèmes d'expansion volumique et de stabilité structurale lors de la sodation.

Parmi les grandes familles de matériaux d'électrode positive, on trouve les oxydes de métaux de transition, les matériaux polyanioniques et enfin les analogues du bleu de Prusse. Leurs structures font apparaître, suivant les cas, des espaces bidimensionnels ou bien des canaux tridimensionnels pour le stockage des ions sodium.

Les avantages et inconvénients de ces grandes classes de matériaux d'électrodes sont présentés, et font apparaître la nécessité de poursuivre les recherches sur ces batteries également du côté de l'électrode positive.

4 Glossaire

Définir ici les termes ou expressions les plus importants de l'article (environ 5 ou 6 max) qui auront peut-être été déjà définis tout au long de l'article. Il est possible aussi que ce glossaire reste vide si aucun terme ou expression ne mérite une définition. La traduction en anglais des termes ou expressions est conseillée.

Carbone dur : matériau carboné non graphitisable issu de la décomposition thermique d'un carbohydrate. Il présente une structure désordonnée constituée de nanodomains (longueur de cohérence nanométrique dans le plan ab et le long de l'axe c) turbostratiques associant des unités structurales de base faiblement graphitisés. Un carbone dur présente une texture complexe et tortueuse composée de microporosités ouvertes et fermées.

Réaction d'alliage : réaction entre un matériau hôte du bloc p et une espèce invitée de type ion alcalin par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction permettant l'échange d'un à plusieurs électrons lors de la formation d'un alliage.

Réaction de conversion : elle a lieu entre un ion alcalin A^+ et un matériau M_aX_b et conduit à la conversion de l'hôte en deux phases dont l'une a accueilli l'ion alcalin par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction.

Analogue de bleu de Prusse : Les analogues de bleu de Prusse sont des matériaux inorganiques de formule générale $A_2T[M(CN)_6]$ (où $A = Li, K, Na$; $T = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, etc.$; $M = Fe, Mn, Co, etc.$). Leurs structures ouvertes permettent l'insertion et l'extraction réversible des ions alcalins.

Matériau polyanionique : matériau contenant plusieurs groupes anioniques comme les phosphates $(PO_4)^{3-}$ ou sulfates $(SO_4)^{2-}$ liés à des cations métalliques.

Sources bibliographiques

- [1] GOIKOLEA (E.), PALOMARES (V.), WANG (S.), RUIZ DE LARRAMENDI (I.), GUO (X.), WANG (G.) et ROJO (T.). – *Na-Ion Batteries Approaching Old and New Challenges*. *Advanced Energy Materials*, 10, 2020.
- [2] YAN (G.), MARIYAPPAN (S.), ROUSSE (G.), JACQUET (Q.), DESCHAMPS (M.), DAVID (R.), MIRVAUX (B.), FREELAND (J. W.) et TARASCON (J.-M.). – *Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ material*. *Nature Communications*, 10, 585, 2019.
- [3] BAUER (A.), SONG (J.), VAIL (S.), PAN (W.), BARKER (J.) et LU (Y.). – *The Scale-up and Commercialization of Nonaqueous Na-Ion Battery Technologies*. *Advanced Energy Materials*, 8, 1702869, 2018.
- [4] LARCHER (D.) et TARASCON (J.-M.). – *Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage*. *Nature Chemistry*, 7, 19-29, 2015.
- [5] METROT (A.), GUERARD (D.), BILLAUD (D.) et HEROLD (A.). – *New results about the sodium-graphite system*. *Synthetic Metals*, 1, 363-369, 1980.
- [6] LIU (Y.), MERINOV (B. V.) et GODDARD (W. A.). – *Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 113, 3735-3739, 2016.
- [7] DOU (X.), HASA (I.), SAUREL (D.), VAALMA (C.), WU (L.), BUCHHOLZ (D.), BRESSER (D.), KOMABA (S.) et PASSERINI (S.). – *Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry*. *Materials Today*, 23, 87-104, 2019.
- [8] DAHN (J. R.), XING (W.) et GAO (Y.). – *The « Falling cards model » for the structure of microporous carbons*. *Carbon*, 825-830, 1997.
- [9] MONCONDUIT (L.) et CROGUENNEC (L.). – *Les batteries Na-ion*. ISTE Editions, 400 p., 2021, ISBN 9781789480139.
- [10] XU (H.), LI (H.) et WANG (X.). – *The Anode Materials for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries Based on Conversion Reactions: a Review*. *ChemElectroChem*, 10, 1-18, 2023.
- [11] PERVEEN (T.), SIDDIQ (M.), SHAHZAD (N.), IHSAN (R.), AHMAD (A.) et SHAHZAD (M. I.). – *Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109549, 2020.
- [12] QIAO (S.), ZHOU (Q.), MA (M.), LIU (H. K.), DOU (S. X.) et CHONG (S.). – *Advanced Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries*. *ACS Nano*, 17, 11220-11252, 2023.
- [13] ELLIS (L. D.), WILKES (B. N.), HATCHARD (T. D.) et OBROVAC (M. N.). – *In situ XRD study of silicon, lead and bismuth negative electrodes in nonaqueous sodium cells*. *Journal of the Electrochemical Society*, 161, 416-421, 2014.
- [14] CHEVRIER (V. L.) et CEDER (G.). – *Challenges for Na-Ion Negative Electrodes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, 1011-1014, 2011.
- [15] KOMABA (S.), MATSUURA (Y.), ISHIKAWA (T.), YABUUCHI (N.), MURATA (W.) et KUZE (S.). – *Redox Reaction of Sn-polyacrylate Electrodes in Aprotic Na cell*. *Electrochemistry Communications*, 21, 65-68, 2012.
- [16] SUN (J.), LEE (H.-W.), PASTA (M.), SUN (Y.), LIU (W.), LI (Y.). – *Carbothermic reduction synthesis of red phosphorus-filled 3D carbon material as a high-capacity anode for sodium ion batteries*. *Energy Storage Materials*, 4, 130-136, 2016.
- [17] KIM (Y.), PARK (Y.), CHOI (A.), CHOI (N.-S.), KIM (J.), LEE (J.), RYU (J. H.), OH (S. M.) et LEE (K. T.). – *An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries*. *Advanced Materials*, 25, 3045-3049, 2013.
- [18] LIU (W.), DU (L.), JU (S.), CHENG (X.), WU (Q.), HU (Z.) et YU (X.). – *Encapsulation of Red Phosphorus in Carbon Nanocages with Ultrahigh Content for High-Capacity and Long Cycle Life Sodium-Ion Batteries*. *ACS Nano*, 15, 5679-5688, 2021.

- [19] SONG (T.), CHEN (H.), LI (Z.), XU (Q.), LIU (H.), WANG (Y.) et XIA (Y.). – *Creating an Air-Stable Sulfur-Doped Black Phosphorus-TiO₂ Composite as High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Storage*. *Advanced Functional Materials*, 29, 1900535, 2019.
- [20] QIAN (J.), CHEN (Y.), WU (L.), CAO (Y.), AI (X.) et YANG (H.). – *High Capacity Na-Storage and Superior Cyclability of Nanocomposite Sb/ C Anode for Na-ion Batteries*. *Chemical Communications*, 48, 7070-7072, 2012.
- [21] LIAO (H.), ZHANG (Z.), ZHENG (Y.) et GAO (Y.). - *NaFePO₄ for sodium-ion batteries: Mechanism, synthesis and optimization strategies toward commercialization*. *Energy Storage Materials*, 65, 103157, 2024.
- [22] BARPANDA (P.), YE (T.), NISHIMURA (S.), CHUNG (S.-C.), YAMADA (Y.), OKUBO (M.), ZHOU (H.) et YAMADA (A.). – *Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries*. *Electrochemistry Communications*, 24, 116-119, 2012.
- [23] KATE (R. S.), JADHAV (H. S.), CHOTHE (U. P.), BHATTACHARJEE (K.), KULKARNI (M. V.), DEOKATE (R. J.), KALE (B. B.) et KALUBARME (R. S.). – *Critical review of the recent progress and challenges of polyanion Na₃V₂(PO₄)₃ cathode materials in rechargeable sodium-ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 12, 7418-7451, 2024.
- [24] PADHI (A. K.), NANJUNDASWAMY (K. S.) et GOODENOUGH (J. B.). – *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1188-1194, 1997.
- [25] LIANG (K.), WU (D.), REN (Y.), HUANG (X.) et MA (J.). – *Research progress on Na₃V₂(PO₄)₂F₃-based cathode materials for sodium-ion batteries*. *Chinese Chemistry Letters*, 34, 107978, 2023.
- [26] REYNAUD (M.), ROUSSE (G.), ABAKUMOV (A. M.), SOUGRATI (M. T.), VAN TENDELOO (G.), CHOTARD (J.-N) et TARASCON (J. M.). – *Design of new electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries from the bloedite mineral Na₂Mg(SO₄)₂·4H₂O*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2671-2680, 2014.
- [27] DELMAS (C.). – *Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research*. *Advanced Energy Materials*, 8, 1703137, 2018.
- [28] DELMAS (C.), FOUASSIER (C.) et HAGENMULLER (P.). – *Structural classification and properties of the layered oxides*. *Physica B+C*, 99, 81-85, 1980.
- [29] *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [30] JUNG (H.), KIM (J.) et KIM (S.). – *Phonon study of Jahn–Teller distortion and phase stability in NaMnO₂ for sodium-ion batteries*. *Journal of Applied Physics*, 132, 055101, 2022.
- [31] ASSAT (G.) et TARASCON (J.-M.). – *Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries*. *Nature Energy*, 3, 373-386, 2018.
- [32] CUI (T.), LI (X.) et FU (Y.). – *Anionic Redox in Rechargeable Batteries: Mechanism, Materials, and Characterization*. *Advanced Functional Materials*, 33, 2303191, 2023.
- [33] XU (H.), GUO (S.) et ZHOU (H.). – *Review on anionic redox in sodium-ion batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 23662-23678, 2019.