



**HAL**  
open science

# Le carbone dur pour les batteries Na-ion : de la synthèse aux performances et mécanismes de stockage

Carolina del Mar Saavedra Rios, Adrian Beda, Loic Simonin, Camélia Ghimbeu

## ► To cite this version:

Carolina del Mar Saavedra Rios, Adrian Beda, Loic Simonin, Camélia Ghimbeu. Le carbone dur pour les batteries Na-ion : de la synthèse aux performances et mécanismes de stockage. Les batteries Na-ion, ISTE, 2021, 9781789480139. hal-03619895

**HAL Id: hal-03619895**

**<https://hal.science/hal-03619895v1>**

Submitted on 25 Mar 2022

**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.

# 3

## Le carbone dur pour les batteries Na-ion : de la synthèse aux performances et mécanismes de stockage

Carolina DEL MAR SAAVEDRA RIOS<sup>1</sup>, Adrian BEDA<sup>2</sup>,  
Loic SIMONIN<sup>1</sup> et Camélia MATEI GHIMBEU<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Grenoble Alpes, CEA-Liten, DEHT, LM, Grenoble, France

<sup>2</sup> Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M),  
Mulhouse, France

### 3.1. Introduction

Le développement des batteries aux Na-ion (NIB) est actuellement considéré comme une technologie durable, moins coûteuse et plus viable (tableau 3.1) que celle des batteries Li-ion (LIB). La conception de matériaux d'anode appropriés qui présentent des performances élevées reste un défi majeur pour commercialiser les LIB. Jusqu'à présent, les matériaux carbonés, les composés à base de titane, les alliages à base de métaux, les matériaux chalcogènes et les composés organiques (Wang et al. 2017) ont été explorés comme possibles matériaux d'anode. Malheureusement, il existe encore plusieurs limitations pour chacun de ces matériaux, et notamment une efficacité coulombique initiale faible, une durée de vie limitée, une vitesse de fonctionnement médiocre et une expansion volumique importante. En outre, on déplore également des lacunes dans la compréhension des mécanismes de stockage du sodium dans ces matériaux, ce qui limite leur utilisation pratique (Wang et al. 2017).

Bien que les LIB et les NIB présentent des composants et des principes de fonctionnement électrochimiques similaires, le graphite, le matériau d'anode le plus couramment utilisé dans les LIB commerciales, s'avère peu performant sur le plan électrochimique lorsqu'il est utilisé dans les NIB (capacité  $\sim 30 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) (Stevens et Dahn 2001). Ceci est lié à plusieurs facteurs tels que l'énergie de liaison plus faible du Na avec le graphite, rendant l'intercalation réversible difficile, le rayon ionique plus grand du Na ( $1,02 \text{ \AA}$ ) par rapport à celui du Li ( $0,76 \text{ \AA}$ ), ainsi que la tendance du Na à se coordonner en sites octaédriques ou prismatiques conduisant ainsi à l'impossibilité pour les ions Na de former des composés d'intercalation stables dans les électrolytes à base de carbonates (Liu et al. 2016). Le potentiel redox standard plus élevé du Na ( $-2,71 \text{ V}$  en fonction de ENH) que du Li ( $-3,04 \text{ V}$  en fonction de ENH) et le poids atomique plus important du sodium représentent d'autres limitations lorsqu'on considère les NIB, car ils sont à l'origine d'une densité d'énergie plus faible et un poids d'électrode plus important.

Élément	Abondance (ppm)	Coût du carbonate (USD/t)	Rayon Ionique (Å)	Collecteur de courant	Potentiel versus ENH(V)
Li	20	6000	0.76	Cu	-3.04
Na	23000	200	1.02	Al	-2.71

**Tableau 3.1.** Comparaison entre les caractéristiques du sodium et du lithium

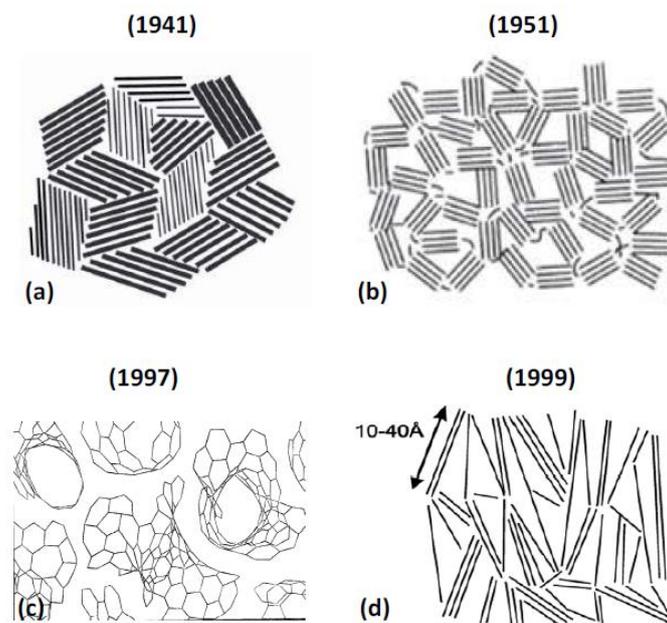
Parmi les différentes possibilités d’anodes à base de carbone, les carbones durs sont particulièrement intéressants en raison de la grande disponibilité de précurseurs, de leur faible prix, de leur bonne capacité (pouvant atteindre  $\sim 300 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et de leur faible tension de fonctionnement ( $\sim 0 \text{ V}$  en fonction de  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ), qui contribuent à améliorer la densité d’énergie. Malgré les aspects avantageux énumérés ci-avant, les NIB utilisant des matériaux en carbone dur sont encore loin d’être commercialisés à grande échelle en raison de leur densité d’énergie relativement faible et de leur capacité irréversible initiale élevée, mais la première génération de batteries au sodium intègrera probablement des carbones durs à l’électrode négative (CNRS News 2015).

Ce chapitre vise à fournir un aperçu général des carbones durs explorés jusqu’à présent dans les NIB. Les sections de 3.2 à 3.4 sont dédiées à la description des principales voies de synthèse utilisées pour préparer les carbones durs, en mettant l’accent sur l’impact du type de précurseur et des conditions de synthèse par rapport aux caractéristiques du carbone dur. Nous mettrons principalement l’accent sur les aspects structuraux, de texture et de chimie de surface à travers plusieurs exemples choisis. Les performances en demi-cellule et en cellule complète seront examinées en relation avec les propriétés du carbone dur dans la section 3.5. La dernière partie traite de la compréhension des mécanismes de stockage du sodium, qui est cruciale, et pourtant toujours en débat.

### 3.2. Définition du carbone dur

Le carbone « dur » désigne un type de matériau carboné, non graphitisable même s’il est porté à des températures dépassant les  $2\,500 \text{ °C}$  (Oberlin et Terriere 1975). Les termes de carbone « désordonné » et « non organisé » sont largement utilisés comme synonymes. Cependant, des termes comme « amorphe » et « non graphitique » sont également employés et doivent être évités (comme recommandé dans (Dou et al. 2019)). Le carbone dur ne contient pas d’électrons  $\pi$  localisés comme c’est le cas des structures amorphes, tandis que le terme « non graphitique » désigne plutôt un état du carbone avant le processus de graphitisation. La raison pour laquelle le carbone dur ne se graphitise pas et ne présente pas des propriétés d’ordre à longue distance sur l’axe  $c$  est liée à sa microstructure initiée par des précurseurs fortement réticulés. Le premier modèle utilisé pour décrire une telle structure a été proposé par Warren (1934, 1941), qui le considérait comme des nanodomains graphitiques orientés de manière aléatoire (figure 3.1a). Plus tard, Franklin (1951) a proposé un modèle similaire, mais dans ce cas, les nanodomains graphitiques sont liés par des domaines de carbone amorphe ( $\text{sp}^3$ ), qui empêchent la graphitisation et conduisent à la formation de micropores (figure 3.1b). Alors que

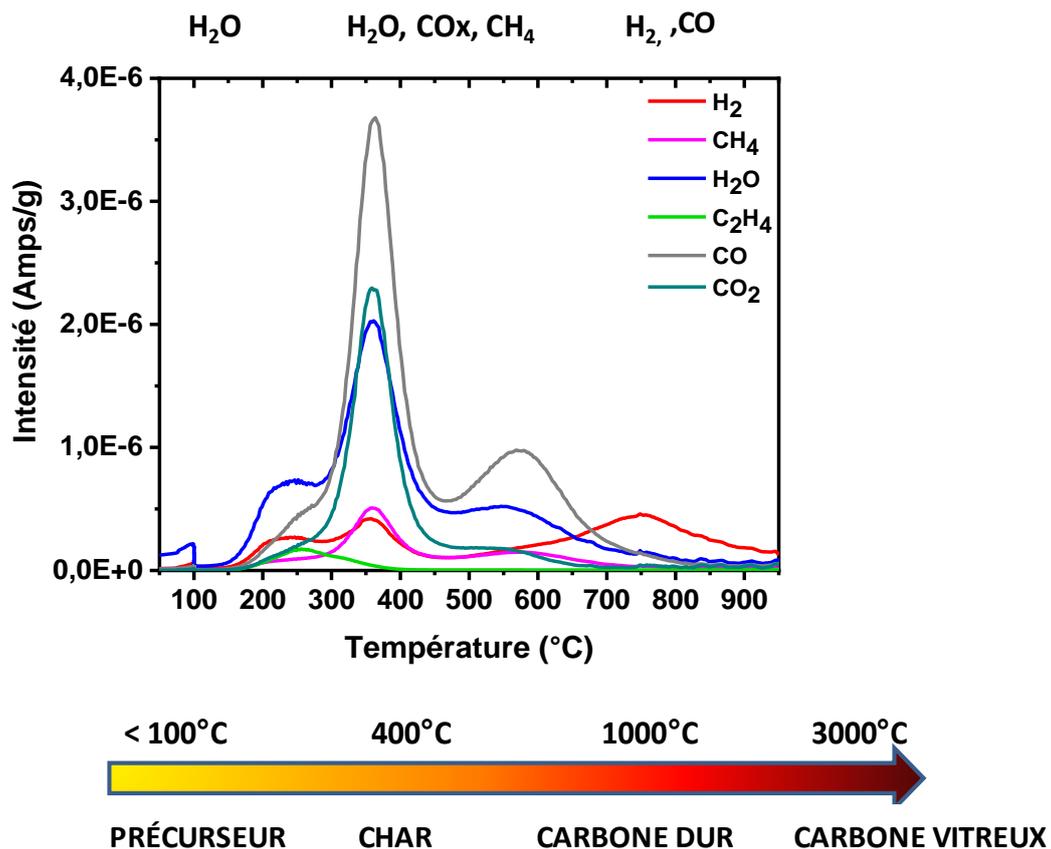
ces deux modèles ont été proposés sur la base d'études de diffraction des rayons X, une compréhension plus approfondie de la structure des carbones durs à l'échelle nanométrique a été obtenue par Harris et Tsang (1997) en utilisant des analyses de microscopie électronique en transmission (MET). Dans ce modèle, la courbure du graphène observée dans les images MET est prise en considération et liée aux structures fragmentées de type fullerène, qui s'aligne à des degrés variables, composant les parois des micropores (figure 3.1c). Cette courbure stabilisée par des structures non hexagonales est censée empêcher la graphitisation. D'autres types de défauts tels que les lacunes, les hétéroatomes interstitiels et les sites vides peuvent déformer la régularité des feuillets de graphène (Dou et al. 2019). La structure du carbone dur est considérée comme plutôt complexe en raison de la présence de différents types de porosités également. À cet égard, le modèle largement accepté aujourd'hui pour décrire la structure du carbone dur est le modèle du « château de cartes » ou « falling cards » (« cartes qui tombent ») (figure 3.1d) proposé par Dahn et al. (1997) et Buiel et al. (1999). Ce modèle considère le carbone dur comme un mélange de microcristallites pseudo-graphitiques (couches de graphène hybridées sp<sup>2</sup>, turbostratiques et empilées) et de régions amorphes (hybridées sp<sup>3</sup>) le long de nanopores. L'augmentation de la température au-dessus de 1 000 °C favorise généralement la coalescence et la fermeture des nanopores.



**Figure 3.1.** Modèles de carbone dur proposés par a) Warren (1941), b) Franklin (1950), c) Harris et Tsang (1997) et d) Dahn et al. (1999). Reproduits avec la permission de Warren et al. (1941). Droit d'auteur (1941) American Physical Society. Réimprimé avec l'autorisation de Harris et Tsang (1997). Droit d'auteur (1997) Taylor & Francis Ltd. Reproduit avec l'autorisation de Buiel et al. (1999). Copyright (1999), avec l'autorisation d'Elsevier.

Lors de la synthèse du carbone dur par recuit thermique (pyrolyse) sous atmosphère inerte d'un précurseur, plusieurs événements se produisent, qui dépendent fortement de la température de recuit et de la composition du précurseur (figure 3.2). Habituellement, on

observe de l'eau en dessous de 100 °C en raison des réactions de déshydratation/dépolymérisation, tandis qu'une grande quantité de gaz (H<sub>2</sub>O, CO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>) est libérée à environ 400 °C à la suite de la décomposition thermique du précurseur, avec formation d'un résidu solide. En raison du gaz libéré, un matériau carboné microporeux est formé, appelé « char », qui n'est pas capable de se graphitiser, contrairement aux résidus fondus qui peuvent subir une graphitisation (Kipling et al. 1964). À des températures plus élevées (500-1 000 °C), la libération de groupes fonctionnels à base d'oxygène et d'azote et l'élimination de l'hydrogène de la structure conduisent à la formation de carbone dur (l'espace entre les couches de graphènes,  $d_{002}$ , est compris entre 3,7 et 4,0 Å) (Zhang et al. 2016 ; Beda et al. 2018). La quantité d'hydrogène observée dans le précurseur pourrait conduire dans une certaine mesure à un état fondu et à une graphitisation ; par exemple les précurseurs d'hydrocarbure les plus riches en hydrogène conduisent à des carbones graphitisés. Des températures plus élevées (> 2 000 °C) conduisent à la formation de carbone vitreux ( $3,4 \leq d_{002} \leq 3,6$  Å). Les conditions de recuit (température, type de gaz, pression et vitesse de chauffe), le type de précurseur (composition chimique et structure) et les conditions de synthèse auront un impact sur les caractéristiques des carbones durs (porosité, structure, chimie de surface et défauts) et permettront d'affiner leurs performances dans les NIB. Tous ces aspects seront abordés dans la section 3.3.



**Figure 3.2.** La désorption thermorégulée couplée à la spectrométrie de masse montrant les profils de libération de gaz pendant le chauffage d'un précurseur de résine phénolique. Reproduit de (Beda et al. 2018). Droit d'auteur (2018), avec l'autorisation d'Elsevier.

### 3.3. Synthèse et microstructure du carbone dur

Le carbone dur est le premier matériau qui a atteint des performances en demi-cellule NIB proches de celles du graphite dans les LIB. Depuis le début des années 2000, les carbones durs qui ont été reportés sont issus d'une large gamme de précurseurs tels que les résines phénoliques, le saccharose, le glucose, la cellulose, le coton, le brai, la lignine, le bois, la polyaniline (PANI), le polyacrylonitrile (PAN) et diverses biomasses (pelures de banane/pomelo/pomme, okara, feuilles, algues, etc.). Pour les différencier facilement, les précurseurs utilisés pour développer les carbones durs peuvent être regroupés en trois grandes catégories : les polymères synthétiques, les bio-polymères et la biomasse brute (figure 3.3A). Afin de trouver le meilleur précurseur pour la préparation du carbone dur, ces trois catégories ont toutes été abordées en raison de leurs avantages propres.

La biomasse brute est un précurseur pratique et bon marché, largement disponible comme source d'énergie renouvelable. C'est la raison pour laquelle elle est largement utilisée pour la préparation de carbone dur (figure 3.3A). Cependant, la biomasse n'est pas uniformément répartie dans le monde, elle varie selon les saisons et nécessite beaucoup d'espace pour être stockée (usines à biomasse), ce qui peut limiter sa disponibilité. De plus, la majorité de la biomasse présente une quantité importante d'impuretés inorganiques dans sa composition, ce qui peut affecter les performances électrochimiques, nécessitant une étape de lavage supplémentaire généralement avec des acides. Une autre question cruciale est le rendement en carbone après la pyrolyse, qui est plus faible (~ 20 %) par rapport aux autres précurseurs, comme le montre la figure 3.3B(a). Ce faible rendement présente le principal inconvénient à l'origine d'un coût de production plus élevé et du rejet d'une plus grande quantité de gaz CO<sub>x</sub> indésirable pendant leur pyrolyse.

Les biopolymères (cellulose, chitosane, lignine, etc.) constituent la deuxième catégorie fréquemment explorée pour produire des carbones durs. Ils sont disponibles dans le commerce, biodégradables et durables avec des sources de matières premières renouvelables et donc à faible coût. Comme dans le cas de la biomasse, le rendement en carbone est généralement faible (~ 20 % pour la cellulose, le sucrose, le glucose) (Narasimman et Prabhakaran 2013 ; Matei Ghimbeu *et al.* 2018), mais pour certains précurseurs tels que le chitosane et la lignine (Conder *et al.* 2019 ; Matei Ghimbeu *et al.* 2019), un rendement plus élevé (~ 40-50 %) peut être atteint.

La dernière catégorie est celle des polymères synthétiques qui sont largement solubles dans différents solvants et possèdent une chimie riche offrant comme principal avantage la possibilité d'adapter la procédure de synthèse *via* des paramètres chimiques afin de contrôler les caractéristiques du carbone. En outre, le rendement en carbone obtenu est généralement élevé (~ 40-50 % pour la résine phénolique et le PAN). Le rendement du carbone dépend à la fois de la composition chimique et de la structure des précurseurs (Irisarri *et al.* 2018). Le principal inconvénient de cette classe de précurseurs est leur toxicité. Par exemple, les résines phénoliques, largement utilisées pour obtenir des carbones durs, sont composées de phénol et de formaldéhyde qui sont cancérigènes. Le prix élevé par rapport aux autres précurseurs pourrait également constituer une limite pour les polymères synthétiques, comme le montre la figure 3.3B(b).

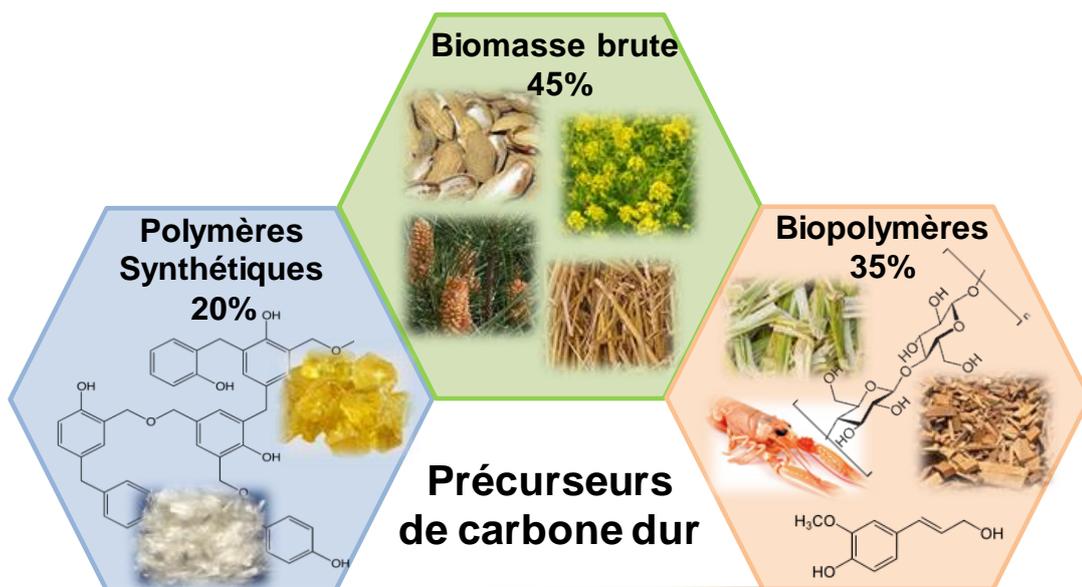
Dans les sections suivantes, ces trois catégories de précurseurs seront examinées en détail. Les principales procédures de synthèse rapportées jusqu'à présent pour obtenir du

carbone dur seront présentées afin de mettre en évidence les principales modifications observées dans leurs caractéristiques (structure, texture, morphologie, chimie de surface, défauts, etc.).

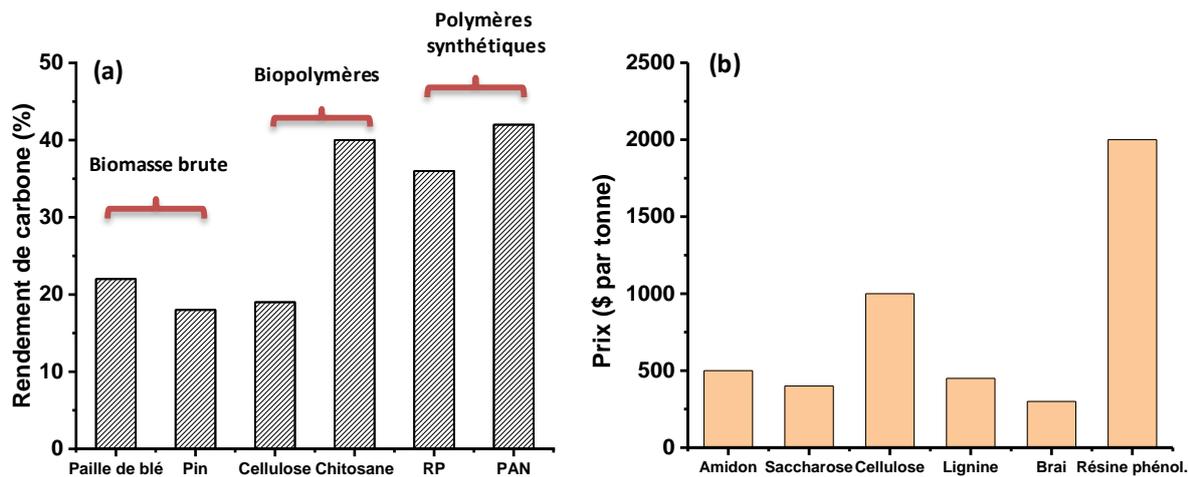
### 3.3.1. Synthèse du carbone dur à base de précurseurs synthétiques

En raison du rendement élevé et de la flexibilité de synthèse qu'ils offrent, les précurseurs synthétiques sont souvent utilisés pour la préparation de carbone dur. Les plus couramment utilisés sont les résines phénoliques, PAN et PANI. Les résines phénoliques sont une famille de composés aromatiques directement liés aux groupes hydroxyles (Ku *et al.* 2010). Elles sont particulièrement intéressantes en raison de la possibilité de contrôler la microstructure et la morphologie du carbone dur (Wang *et al.* 2017).

En général, la façon la plus simple d'obtenir du carbone dur est la pyrolyse directe des précurseurs à des températures supérieures à 1 000 °C. Dans d'autres cas, des prétraitements (carbonisation hydrothermale [HTC], électrofilage, sol-gel et lavage) ou des post-traitements (lavage, activation et dopage) des précurseurs sont effectués dans le but de modifier la morphologie, la structure et les fonctionnalités chimiques des carbones durs.



**Figure 3.3A.** Représentation des principales catégories de précurseurs utilisés pour la préparation du carbone dur et leur pourcentage d'utilisation pour la préparation du carbone dur déterminé sur la base de publications récentes.



**Figure 3.3B.** a) Rendement en carbone présenté par différents précurseurs appartenant aux trois catégories principales : biomasse brute (paille de blé, pin (Saavedra Rios *et al.* 2018)), les bio-polymères (cellulose (Matei Ghimbeu *et al.* 2018)), le chitosane (Conder *et al.* 2019), les polymères synthétiques (résine phénolique, RP (Beda *et al.* 2018)) et le PAN (Zhang *et al.* 2016) lorsqu'ils sont traités thermiquement à 900 °C ; b) prix par tonne des différents précurseurs (Li *et al.* 2015).

L'une des premières études sur les carbones durs dérivés de résines phénoliques pour les NIB a été publiée par Wang *et al.* (2015). La résine phénolique a été obtenue en mélangeant du phénol et du formaldéhyde, puis en ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium et du formaldéhyde en excès. Les microsphères de carbone dur ont été obtenues par traitement hydrothermal (500 °C) suivi d'une carbonisation à haute température (800-1 500 °C). Dans une autre étude, Li *et al.* (2016c) ont utilisé des résines phénoliques commerciales en combinaison avec du brai (différents ratios) pour obtenir des matériaux en carbone dur après carbonisation sous flux d'Ar à des températures comprises entre 1 200 et 1 600 °C. Un autre article impliquant des résines phénoliques commerciales a été publié par Irisarri *et al.* (2018), où les auteurs ont étudié l'influence du type de précurseur (cellulose et lignine) et l'impact de la température de pyrolyse sur la microstructure et la chimie de surface du matériau. En raison du rendement élevé en carbone (68 % à 500 °C), de la densité tapée élevée après (0,7 g.cm<sup>-3</sup>) et de la capacité réversible, la résine phénolique s'est avérée être le précurseur le plus approprié pour la production à grande échelle. Hasegawa *et al.* (2015) ont également présenté des performances électrochimiques prometteuses pour les NIB, avec des carbones durs obtenus à partir de précurseurs phénoliques macroporeux. Le procédé sol-gel a été utilisé pour préparer le gel de résine phénolique en mélangeant du résorcinol et du formaldéhyde dans une solution d'éthanol acide. La température de carbonisation a varié de 800 à 3 000 °C. Zhang *et al.* (2017b) ont fait état de carbone dur préparé à partir d'un mélange de résine phénolique et de saccharose dans différents rapports, traité thermiquement à des températures comprises entre 1 000 et 1 600 °C. Comme le soulignent les études susmentionnées, la plupart des résines phénoliques utilisées pour obtenir des carbones durs sont à base de phénol/formaldéhyde, très toxique pour l'homme et l'environnement. Seules quelques tentatives ont été faites pour trouver des alternatives non

toxiques. Des développements de carbones durs issus de résines phénoliques « vertes » à base de précurseurs extraits de plantes tels que le phloroglucinol et l'acide glyoxylique (Beda *et al.* 2018) ont été publiés. La simple dissolution des précurseurs dans des solvants aqueux, suivie d'un vieillissement et d'un traitement thermique à différentes températures (1 100-1 700 °C), donne des carbones durs de textures et de structures diverses.

Huang et son équipe ont publié deux articles dans lesquels la lignine (Li *et al.* 2015) et la résine phénolique (Li *et al.* 2016c) étaient mélangées à du brai pour augmenter le niveau de graphitisation des matériaux dérivés du carbone durs (Qin *et al.* 2012). En contrôlant le rapport entre le brai et la lignine/résine phénolique, ainsi que la température de pyrolyse, les auteurs ont obtenu des matériaux aux propriétés distinctes (structure et texture), qui ont ensuite été utilisés avec succès comme anode pour le stockage du sodium.

Le PAN est largement utilisé comme précurseur pour la production de fibres de carbone (Zhao *et al.* 2017 ; Gao *et al.* 2018). En raison de son faible coût et de son rendement élevé, la possibilité de développer des carbones durs pour le stockage du sodium à partir de ces précurseurs a été explorée depuis le début des années 2000, lorsque Thomas et Billaud (2002) ont utilisé avec succès des fibres de carbone commerciales à base de PAN traitées thermiquement à 1 650 °C et 2 100 °C pour intercaler des ions Na de manière réversible. Cependant, le traitement à température plus élevée a entraîné une diminution de l'espace interfeuillet  $d_{002}$  (0,344 Å), qui s'est avéré trop étroit pour le stockage du sodium. Zhang *et al.* (2016) ont rapporté des carbones durs dérivés du PAN produits par électrofilage. Une solution de PAN et de DMF (diméthylformamide) est étirée en fibres par application d'une différence de potentiel (18 kV). Le résultat est un film de fibres qui est d'abord stabilisé à 250 °C pour éviter la fusion du PAN, puis par un traitement thermique dans la plage de 650 à 2 800 °C qui permet d'obtenir des carbones durs aux propriétés distinctes, pour ensuite mieux en comprendre l'impact sur le mécanisme de stockage des ions Na. Cette méthode de synthèse présente l'avantage que le film de carbone dur peut être utilisé directement tel qu'il est obtenu comme électrode dans des batteries NIB (sans autres additifs). Une approche similaire est rapportée par Jin *et al.* (2014) qui ont préparé des électrodes sans liant à base de lignine-PAN par électrofilage. Le rapport lignine-PAN a été étudié et les résultats ont montré que l'augmentation de la teneur en lignine dans le système (jusqu'à 1:1 % en poids) conduit à des propriétés de carbone dur plus compatibles avec l'application de stockage du sodium (plus grand espacement  $d_{002}$ , degré de désordre plus élevé et surface spécifique, SSA plus faible). Cependant, comme la viscosité augmente avec l'ajout de lignine, le processus d'électrofilage a été affecté à haute concentration.

Afin d'améliorer les performances électrochimiques des matériaux en carbone, le dopage avec des hétéroatomes tels que l'azote (N), le bore (B), le soufre (S) ou le phosphore (P) est une stratégie couramment utilisée. La méthode de l'électrofilage semble à nouveau privilégiée pour la préparation du carbone dopé à l'azote pour les NIB. Zhen *et al.* (2014) font état d'une méthode de synthèse complexe de nanofibres de carbone creuses dopées à l'azote obtenues par pyrolyse de nanofibres de polypyrrole (700 °C sous N<sub>2</sub>) obtenues en utilisant du polycaprolactone électrofilé comme template. Dans une autre étude, Wang *et al.* (2016b) fabriquent des films flexibles de carbone dopé à l'azote en utilisant l'acide polyamique comme précurseur. Les anodes autosupportées ont été obtenues par carbonisation à 650 °C pendant 3 h sous atmosphère d'Ar.

Comme le rayon de S (102 ppm) est plus grand que celui de N (75 ppm), une plus grande distance  $d_{002}$  entre les couches de carbone a été obtenue, facilitant le processus de sodiation-désodiation. Des performances électrochimiques remarquables ont été reportées par Ye *et al.* (2016) lors de l'utilisation de sphères creuses en carbone (HCS) co-dopées (N et S) obtenues à partir de résines phénoliques. Le précurseur est obtenu par dissolution de résorcinol/urée/thiourée et de formaldéhyde dans l'eau, suivie de l'ajout de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui sert de template. Un traitement thermique à 600 °C sous azote conduit aux nanosphères de carbone creuses.

Bien que le dopage au carbone soit souvent utilisé pour augmenter les performances d'un matériau, le traitement thermique est généralement effectué à basse température (600-900 °C) pour préserver les hétéroatomes de la structure ; cependant, il est trop faible pour obtenir une structure de carbone dur optimale.

### **3.3.2. Synthèse du carbone dur dérivé de biopolymères**

Les polysaccharides sont des structures complexes dérivées des glucides qui contiennent des chaînes intermédiaires de sous-unités de monosaccharides liées entre elles, et reconnues comme une classe importante de bio-polymères (avec les polynucléotides et les polypeptides). On les trouve naturellement dans les plantes (Liu *et al.* 2018), ainsi que dans les microbes et les sources animales (Yu *et al.* 2018b). Les plantes, en raison de leur disponibilité et de leur durabilité, sont considérées comme la source la plus importante pour la production de différents types de polysaccharides, à savoir la cellulose (le polysaccharide naturel le plus abondant), le coton, l'amidon, la pectine, le saccharose et le glucose. D'autre part, des sources animales et microbiennes pourraient également être utilisées pour obtenir des bio-polymères : glycogène (cellules animales et fongiques), chitosane et chitine (arthropodes), etc. En plus de leur grande disponibilité et leur viabilité, les polysaccharides présentent les avantages d'un faible coût et de propriétés fonctionnelles telles que la non-toxicité, la biodégradabilité et la biocompatibilité, qui font qu'ils sont couramment utilisés comme précurseurs pour préparer des carbones durs pour les NIB. L'une des premières études sur le stockage du sodium à l'aide de carbones dérivés de polysaccharides a été publiée par Stevens et Dahn dans les années 2000. Ils ont fait état d'un carbone dur dérivé du glucose capable de fournir une capacité très prometteuse lorsqu'il est traité à 1 100 °C ( $\sim 300 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), prouvant que ces carbones peuvent stocker avec succès les ions sodium. Quelques années plus tard (2002), Thomas et Billaud ont publié des résultats similaires en utilisant des fibres de cellulose traitées thermiquement à 1 000 °C. Cependant, dans les années qui ont suivi, très peu d'attention a été accordée à la technologie des NIB. Après une longue pause, en 2013, Ponrouch *et al.* ont publié un nouveau rapport sur le carbone dur dérivé de saccharose. Le matériau anodique a été obtenu par simple pyrolyse à 1 100 °C pendant 6 h sous flux d'Ar et utilisé pour l'optimisation de l'électrolyte des NIB (Ponrouch *et al.* 2013). Dans les années qui ont suivi, les polysaccharides ont été largement utilisés pour préparer des carbones durs dans le but d'obtenir des matériaux offrant une capacité élevée ainsi qu'une résistance à la corrosion, tout en garantissant une stabilité à long terme. Bommier *et al.* (2014) ont essayé de prédire la capacité du carbone dur dans les NIB en se basant sur la porosité des matériaux en utilisant du carbone dur dérivé du saccharose. Les matériaux ont été obtenus en deux étapes : déshydratation du saccharose à 180 °C pendant 24 h, suivie d'une pyrolyse à des

températures comprises entre 800 °C et 1 100 °C. L'activation au CO<sub>2</sub> a également été effectuée pour tenter d'améliorer la capacité des matériaux. Sur la base de leurs résultats qui suggèrent que le stockage du sodium est plus favorable aux matériaux de faible porosité, ils ont en outre mélangé le saccharose avec de l'oxyde de graphène (qui agit comme agent de déshydratation) pour abaisser la surface spécifique du carbone dur jusqu'à 5,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et améliorer ainsi leurs performances (Luo *et al.* 2015). En conséquence, l'efficacité coulombique initiale (ICE) a été augmenté de 74 % à 83 % tout en préservant une capacité de rétention de 95 % après 200 cycles. En utilisant le même précurseur mais une approche différente, c'est-à-dire la pyrolyse à 1 100 °C pendant 6 h suivie d'un dépôt physique en phase vapeur pour obtenir un revêtement de carbone d'environ 2 nm d'épaisseur, Ponrouch et Palacin (2015) ont réussi à améliorer les performances du carbone dur grâce à la diminution de la surface spécifique du carbone dur (SSA). Les procédures de synthèse impliquant des glucides sont en effet simples, mais deux problèmes pratiques limitent ces précurseurs pour les applications à grande échelle, c'est-à-dire qu'ils se dilatent pendant le traitement thermique et leur rendement en carbone est faible dans certains cas (voir figure 3.1b). Pour surmonter ces problèmes, de nouvelles approches ont dû être explorées et le traitement thermique hydrothermal (HTC) avant l'étape de la pyrolyse est l'une des stratégies les plus utilisées. Väli *et al.* (2016, 2017a, 2017b) ont préparé des carbones durs (pour le stockage de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Li<sup>+</sup>) à partir de glucose D par la technique HTC. Une solution aqueuse de glucose est d'abord traitée thermiquement dans un autoclave à 200 °C pendant 24 h, puis lavée, séchée et pyrolysée à 1 100 °C pendant 2 h sous flux d'Ar. De plus, dans le but de réduire les groupes fonctionnels de surface, un traitement supplémentaire à 800 °C sous H<sub>2</sub> est effectué. Dans une étude plus récente, Yamamoto *et al.* (2018) ont exploré plusieurs précurseurs de polysaccharides : glucose, saccharose, maltose, cellulose, glycogène et amylopectine, qui ont été préchauffés à 180, 275, 300 et 350 °C pendant 12 h, suivis d'un recuit thermique à 1 300 °C pendant 1 h sous flux d'Ar. Les chercheurs ont découvert que le carbone dur dérivé de la cellulose préchauffée à 275 °C offrait la plus grande capacité réversible. De plus, il a été souligné que le prétraitement de la cellulose à 275 °C induit une forte réticulation entre les chaînes de polymères, ce qui favorise la formation de micropores qui contribueront à l'augmentation de la capacité. D'autres rapports similaires où la cellulose est stabilisée avant le traitement thermique se trouvent également dans d'autres publications (Luo *et al.* 2013 ; Zhu *et al.* 2017a). Du carbone dur dérivé de précurseurs du coton a également été rapporté (Li *et al.* 2016b). Un simple traitement thermique (1 000-1 600 °C) permet d'obtenir des matériaux en carbone dur présentant des caractéristiques intéressantes pour le stockage du sodium (faible surface spécifique et degré de désordre élevé).

Shen *et al.* proposent une approche différente. Au lieu de développer des carbones durs en poudre, une électrode autosupportée a été obtenue à partir de fibres de bois en cellulose (Shen *et al.* 2015). La procédure de synthèse consiste à filtrer une dispersion aqueuse de pâte de bois de résineux pour obtenir un papier de fibres de cellulose, qui est d'abord séché à 80 °C puis pyrolysé à 1 000 °C, sous Ar. Comme la surface spécifique était élevée (590 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), un prétraitement au 2,2,6,6- tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) a été effectué pour l'abaisser (130 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). L'avantage de développer des électrodes autosupportées est de s'affranchir du liant polymère, de solvant, de carbone conducteur et de collecteur de courant, et donc de diminuer le prix et le poids total alors que les performances fournies sont uniquement liées à la matière active.

On peut souligner que toutes ces études sont limitées à l'échelle du laboratoire et que seules de petites quantités de matériaux sont produites. Palacin *et al.* (Irisarri *et al.* 2018) ont essayé d'optimiser la synthèse de carbone dur et leurs performances pour des applications à grande échelle en accordant les protocoles et les configurations de synthèse. D'excellentes performances ont été reportées pour les carbones durs dérivés de la cellulose pyrolysée, tout en utilisant une charge élevée de 500 g par tube lors du traitement thermique.

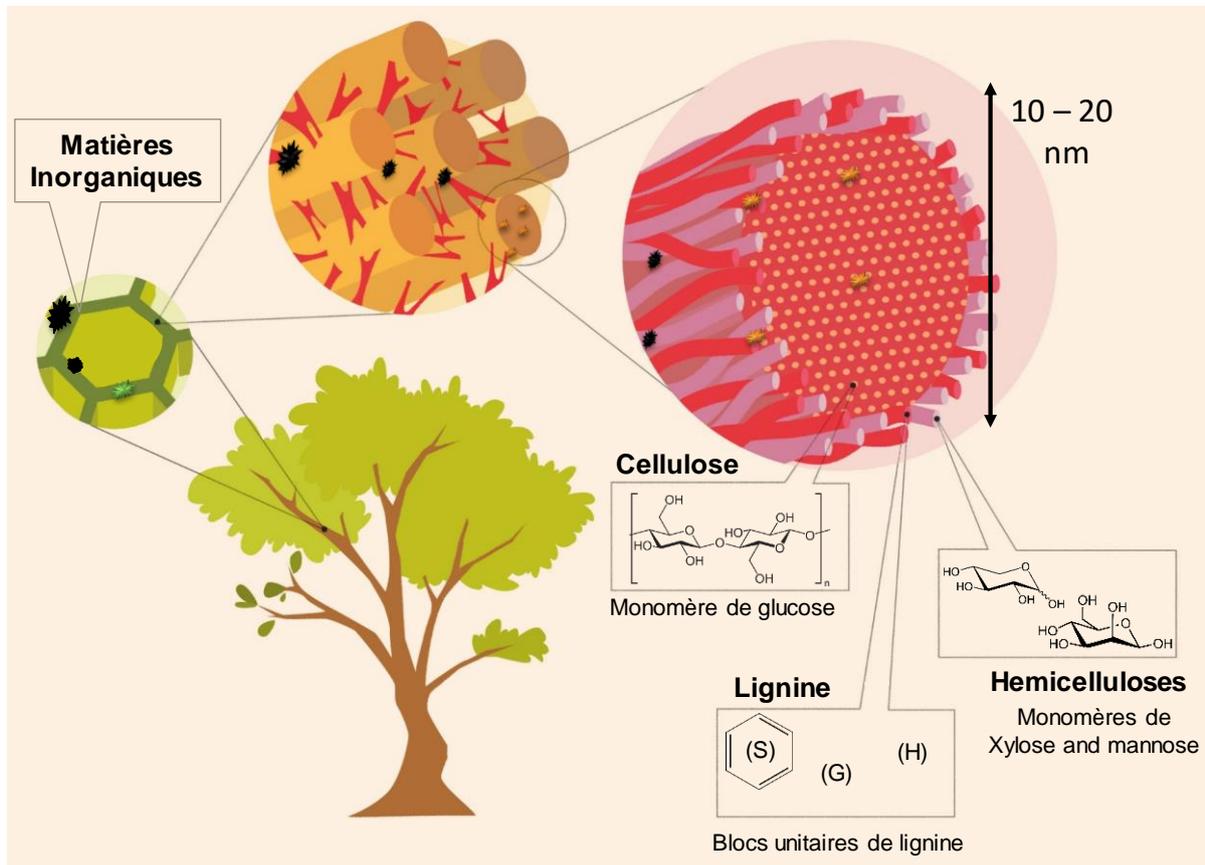
### **3.3.3. Synthèse du carbone dur à partir de la biomasse**

Récemment, la communauté des chercheurs a manifesté un intérêt croissant pour les électrodes en carbone dur issues de la biomasse, comme le montre la figure 3.3A. Cet intérêt est principalement lié à la valorisation des biodéchets pour obtenir des matériaux de haute qualité à partir de précurseurs à moindre coût comparé à d'autres sources (Górka *et al.* 2016). En outre, le traitement de précurseurs spécifiques de la biomasse, tels que la biomasse lignocellulosique, est un cycle neutre en carbone, ce qui implique que la production de carbone dur conduit en fait à la séquestration du CO<sub>2</sub>.

La biomasse peut être techniquement définie comme un produit solide organique complexe de nature non fossile obtenu à partir de processus naturels ou anthropiques (Vassilev *et al.* 2012). Elle comprend la fraction de la matière biodégradable provenant des produits, déchets et résidus d'origine biologique (végétale ou animale), et la fraction biodégradable des déchets municipaux et industriels. Vassilev *et al.* (2012) classent la biomasse en six groupes principaux, en fonction de la diversité biologique, de la source et de l'origine du solide, comme suit : 1) bois et produits ligneux, 2) produits herbacés et agricoles, 3) produits aquatiques, 4) déchets animaux et humains, 5) déchets industriels de la biomasse et 6) mélange du précurseur de la catégorie 1 avec un précurseur appartenant à l'une des autres catégories. La biomasse d'origine végétale, comme les types 1 et 2 de la classification précédente, est appelée biomasse lignocellulosique. C'est le principal type de biomasse utilisé dans la recherche pour produire du carbone dur, étant donné sa composition chimique, sa disponibilité et son faible coût (Dou *et al.* 2019). La biomasse lignocellulosique est principalement composée de trois biopolymères structuraux que l'on trouve dans la paroi cellulaire secondaire des plantes : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Meents *et al.* 2018), ainsi que d'autres composés plus mineurs, non structuraux tels que les matières extractives, les composés inorganiques et l'humidité.

Les principaux éléments inorganiques présents dans la biomasse lignocellulosique sont l'azote, le chlore, le calcium, le potassium, le magnésium, le soufre, le silicium, le manganèse, le sodium, le phosphore, le fer et les métaux lourds. Ces éléments sont présents dans la matrice organique sous forme de composés hydrosolubles, de sels, de minéraux et de minéraloïdes, ou bien liés organiquement au carbone, à l'hydrogène et à l'oxygène de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. Les fractions inorganiques de la biomasse lignocellulosique sont pour la plupart non volatiles et donc rassemblées sous forme de fraction résiduelle après combustion, appelée cendre. La composition des cendres peut comprendre des phosphates, des carbonates, des silicates, des chlorures, des sulfates, des oxydes, des hydroxydes et des nitrates qui peuvent avoir un impact sur les performances électrochimiques des matériaux. La figure 3.4 fournit une représentation de l'organisation des composants de la biomasse à différentes échelles.

Il est difficile de présenter une composition typique de la biomasse lignocellulosique étant donné sa grande variabilité. Ainsi, globalement, on peut considérer que la teneur en cellulose peut aller jusqu'à 50 % en pourcentage de masse sèche, tandis que l'hémicellulose, la lignine et les matières extractives peuvent prendre des valeurs allant respectivement jusqu'à 30 %, 30 % et 10 %. La teneur en cendres peut atteindre 60 % pour certaines biomasses (Vassilev *et al.* 2012).



**Figure 3.4.** Représentation schématique de la structure de la biomasse lignocellulosique (crédit : Juana Molina)

Les biomasses les plus utilisées comme précurseurs du carbone dur et mentionnés dans les publications sont les déchets de fruits (Wu *et al.* 2016, 2017a ; Izzanar *et al.* 2018 ; Zhu *et al.* 2018), les pelures de fruits (Lotfabad *et al.* 2014 ; Xiang *et al.* 2017 ; Li *et al.* 2018 ; Talekar *et al.* 2018), les coquilles de différents fruits à coque (Lv *et al.* 2015 ; Wang *et al.* 2016a ; Dahbi *et al.* 2017 ; Dou *et al.* 2017 ; Kim *et al.* 2017 ; Xu *et al.* 2018 ; Zhang *et al.* 2018b) ou des résidus agro-industriels (Jiang *et al.* 2016 ; Cao *et al.* 2017 ; Dou *et al.* 2017 ; Saavedra Rios *et al.* 2018 ; Wang *et al.* 2018a). D'autres types de biomasse végétale incluent la tige de lotus (Zhang *et al.* 2018a), les pommes de pin (Zhang *et al.* 2017c), les grains de pollen de pin (Zhang *et al.* 2018c), la luffa ancienne (Yu *et al.* 2018a), la tige de sorgho (Zhu *et al.* 2017b), la fibre de ramie (Jiang *et al.* 2016), le panic raide (Zhang *et al.* 2017a) et le bois de pin et les résidus de bois de hêtre (Saavedra Rios *et al.* 2018). Cependant, des précurseurs moins courants de nature non lignocellulosique, tels que l'acide humique (Zhu *et al.* 2017c), le chitosan/chitine

(Conder *et al.* 2019) et les algues (Meng *et al.* 2015), ont été rapportés comme ayant des performances compétitives en NIB.

Les carbones durs sont principalement synthétisés par pyrolyse sous atmosphère inerte, avec un traitement préalable ou postérieur pour purifier les matériaux carbonés. Les études portent généralement sur des températures de pyrolyse comprises entre 600 °C et 1 600 °C (Górka *et al.* 2016). Des vitesses de chauffage lentes ( $< 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) améliorent le rendement en carbone dur (Anca-Couce 2016) et permettent de mieux conserver la morphologie originale de la biomasse (Haas *et al.* 2009). Une nouvelle porosité est créée dans le solide lors de la pyrolyse, et un maximum dans la surface spécifique est généralement observé entre 600 et 800 °C pour la biomasse ligneuse (Anca-Couce 2016). À des températures plus élevées, la surface spécifique diminue en raison du blocage des pores par les produits de réaction secondaire du goudron, donnant lieu à des pores fermés (Rodríguez-Reinoso et Molina-Sabio 1992).

La teneur en humidité de la biomasse est un facteur essentiel pour la classification de la biomasse pour les processus de conversion thermochimique, comme la pyrolyse. Dans cette perspective, les matières premières sont séparées en biomasse sèche ( $< 60 \%$  d'humidité) et humide ( $\geq 60 \%$  d'humidité). La biomasse sèche peut subir une pyrolyse directe, tandis que les biomasses humides ne conviennent pas à la pyrolyse directe en raison de la forte consommation d'énergie nécessaire à leur séchage. Dans ce cas, des prétraitements, tels que la carbonisation hydrothermale (HTC), peuvent être effectués.

Dans le procédé HTC, le précurseur de la biomasse subit une dégradation thermique dans un milieu réactionnel aqueux, entre 180 et 250 °C, sous la pression autogénérée d'un système fermé (5-10 MPa) (Kumar *et al.* 2018 ; Wang *et al.* 2018b ; Rodriguez Correa *et al.* 2019). Les principaux produits sont un résidu solide appelé hydrochar, et une phase liquide contenant des phases aqueuse et organique. Une petite quantité de gaz est également générée et composée principalement de  $\text{CO}_2$  (Wang *et al.* 2018b). L'hydrochar obtenu a des propriétés physico-chimiques différentes de celles des chars obtenus par pyrolyse directe, étant donné que la dégradation de la biomasse se fait par des mécanismes différents. Les hydrochars retiennent normalement moins de cendres dans la structure carbonée étant donné que les éléments inorganiques se dissolvent dans la phase liquide. En raison des réactions de re-condensation continues, les hydrochars ont une surface spécifique inférieure à celle des chars, ce qui entraîne le blocage constant des pores.

Le traitement par des acides/bases forts est un autre prétraitement du précurseur de la biomasse avant la pyrolyse. Il est utilisé pour éliminer les éléments inorganiques de la biomasse brute (Cao *et al.* 2017 ; Zhang *et al.* 2017c, 2018a, 2018c). Zhang *et al.* (2017c) et Dahbi *et al.* (2017) ont comparé les carbones durs obtenus à partir de précurseurs de coquilles de pommes de pin et d'argan non traités et traités chimiquement (avec des solutions de KOH et de HCl). Les chercheurs ont constaté que le potassium était le métal le plus abondant et qu'en général, les échantillons lavés présentaient de meilleures capacités de rétention et de capacité à régime variable que les échantillons non lavés. Les échantillons lavés peuvent contenir plus de sites actifs pour le stockage du sodium étant donné l'élimination des métaux. Le traitement acide semble induire des différences dans les paramètres structuraux, telles qu'un degré de graphitisation plus élevé et une présence moindre de défauts tout en améliorant le rendement en carbone dur. Cependant, l'effet ponctuel des constituants inorganiques de la biomasse sur les performances électrochimiques du carbone dur doit encore être étudié.

Certains auteurs (Wu *et al.* 2016 ; Kim *et al.* 2017 ; Hasa *et al.* 2017 ; Xiang *et al.* 2017) ont utilisé ces traitements chimiques pour obtenir des carbones durs activés (AHC) ayant une surface spécifique élevée (entre 200 et 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), en faisant valoir qu'ils sont bénéfiques pour la percolation de l'électrolyte et le stockage du sodium, malgré le fait que l'efficacité coulombique soit considérablement réduite. Xiang *et al.* (2017) ont activé des pelures d'orange pour en faire des carbones durs à haute surface spécifique. Des carbones durs non activés (non AHC) ont été préparés par pyrolyse directe à 800 °C. Pour les AHC, les pelures d'orange ont d'abord été lavées avec une solution de KOH à 7 %, pyrolysées dans les mêmes conditions que les échantillons non AHC, puis broyées et dispersées dans une solution de HCl à 2 M. La surface spécifique de l'AHC obtenu était de 638 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, tandis que celle des échantillons non AHC était de 357 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. De plus, dans les échantillons AHC, la fraction du volume des pores constitués de micropores de 0,7 nm été prédominante, tandis que les échantillons non AHC présentaient surtout des mésopores avec une fraction plus importante du volume des pores centrés à 8 nm. En ce qui concerne le comportement électrochimique, les auteurs font état d'une capacité de première insertion élevée de 497 mAh.g<sup>-1</sup> pour les AHC et de 350 mAh.g<sup>-1</sup> pour les non AHC à 0,5 mA.g<sup>-1</sup>. Cependant, dans les deux cas, l'ICE est très faible, environ 40 %. Les AHC présentent de meilleures performances de charge/décharge, une meilleure capacité à régime élevé et une stabilité sur 1 000 cycles par rapport aux non AHC.

La biomasse lignocellulosique présente une morphologie et une porosité naturelles qui peuvent également améliorer la percolation des électrolytes, la conductivité ionique et électronique. Zhang *et al.* (2018a) ont étudié cette caractéristique en utilisant comme précurseur des tiges de lotus provenant de Chine. La tige de lotus présente une structure hiérarchique intrinsèque de canaux dans l'axe longitudinal, qui conduit à la formation d'une structure tridimensionnelle contrôlée après la pyrolyse. Le carbone dur résultant, pyrolysé à 1 400 °C, présente la première capacité réversible de 351 mAh.g<sup>-1</sup> avec une ICE de 70 % à une densité de courant de 40 mA.g<sup>-1</sup>, pour une faible surface de 24,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Parallèlement, les grains de pollen présentent une morphologie unique de sphères creuses. Li *et al.* (2017a) ont synthétisé du carbone dur à partir des grains de pollen pour réaliser une matrice réticulée de carbone creux afin d'améliorer la diffusion des ions et la conductivité des électrons. Un traitement hydrothermal a été utilisé pour obtenir une structure réticulée sans l'endommager et la pyrolyse visait à préserver cette structure. La faible température de pyrolyse de 600 °C a permis d'obtenir les échantillons les plus performants tant en capacité réversible (135 mAh.g<sup>-1</sup> à 100 mA.g<sup>-1</sup>) qu'en capacité à régime variable (50 mAh.g<sup>-1</sup> à 2 A.g<sup>-1</sup>). Seulement 10 % de la capacité a été perdue après 1 000 cycles à 100 mA.g<sup>-1</sup>.

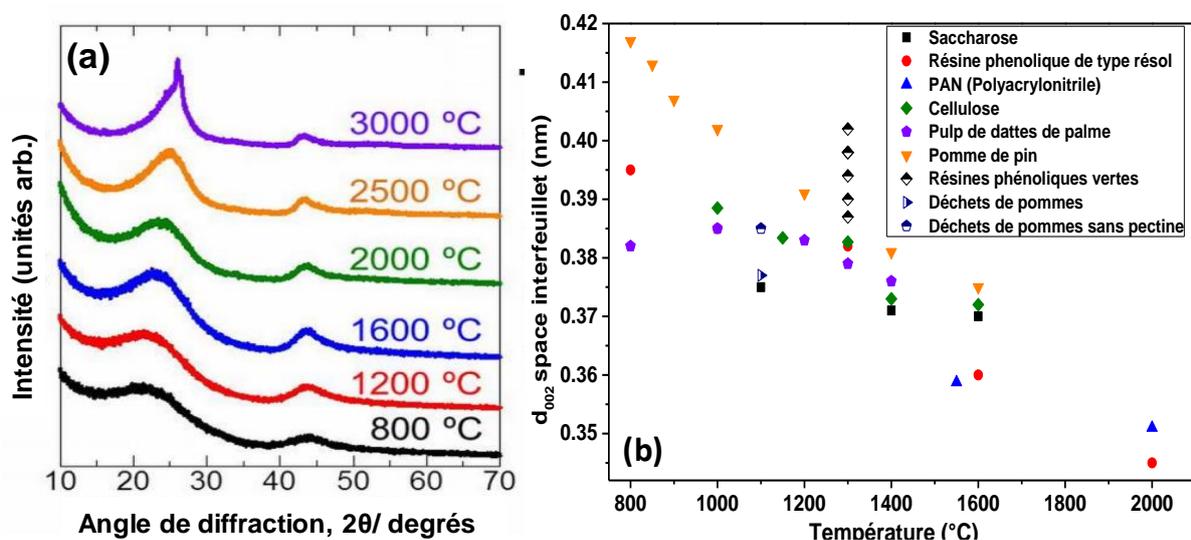
### **3.4. Caractéristiques du carbone dur**

Étant donné la complexité de la structure du carbone dur, plusieurs techniques d'analyse sont utilisées pour la caractériser, et pour ensuite comprendre la relation avec les performances électrochimiques. L'analyse la plus courante des microstructures de carbone dur comprend des techniques structurales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie Raman. Les mesures de porosité et de surface sont effectuées à l'aide d'isothermes d'adsorption-désorption de gaz, l'analyse chimique de surface par spectrométrie

photoélectronique à rayons X (XPS), la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la désorption programmée en température couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS). La structure et les propriétés finales du carbone dur dépendent fortement de plusieurs facteurs, la nature du précurseur, les conditions de synthèse et la température finale de pyrolyse étant des paramètres critiques. La section 3.4.1 décrit brièvement ces techniques appliquées à l'analyse du carbone dur ainsi que les principaux paramètres importants qui peuvent être ajustés afin d'obtenir les caractéristiques optimales du carbone dur pour le stockage de l'ion Na.

### 3.4.1. Structure du carbone dur

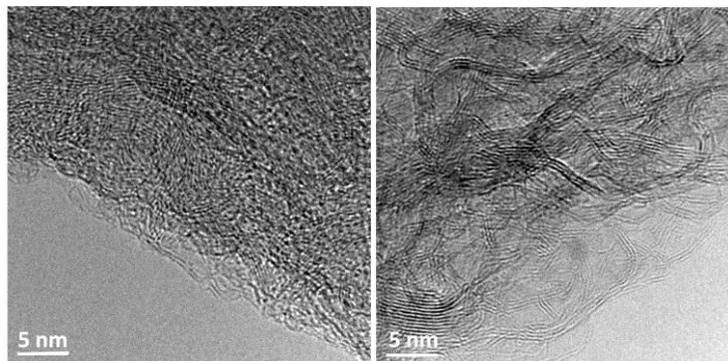
La technique DRX utilise une source de rayons X focalisée qui diffracte avec le réseau atomique d'un matériau donné pour obtenir des informations sur sa structure à l'échelle locale (Bommier *et al.* 2018 ; Dou *et al.* 2019). Elle est principalement utilisée pour caractériser les structures cristallines telles que le graphite ; cependant, les carbones désordonnés présentent également des domaines de couches de graphène empilées de façon aléatoire, ce qui leur permet d'obtenir des informations structurales à partir de cette technique lorsqu'elle est appliquée aux carbones durs. En conséquence, le diagramme de diffraction typique de la structure du carbone dur présente des pics de diffraction très larges pour les raies  $00l$  (002) et asymétriques  $hko$  (10), (11), liés respectivement à la réflexion des plans de base du graphène et perpendiculaires à ceux-ci (Inagaki et Kang 2016), comme le montre la figure 3.5a.



**Figure 3.5.** a) Diagrammes DRX pour le carbone dur dérivé de la résine phénolique, synthétisé à différentes températures (adapté de (Hasegawa *et al.* 2015)). b) Évolution de l'espace interfeuille ( $d_{002}$ ) en fonction du traitement thermique de divers précurseurs : saccharose (Bommier *et al.* 2015), résine phénolique (Zhang *et al.* 2011), PAN (Zhang *et al.* 2016), cellulose (Simone *et al.* 2016 ; Matei Ghimbeu *et al.* 2018), pulpe de dattes de palmier (Izanzar *et al.* 2018), pomme de pin (Zhang *et al.* 2017c), résines phénoliques vertes (Beda *et al.* 2018), déchets de pommes (Wu *et al.* 2016), déchets de pommes sans pectine (Dou *et al.* 2018).

Le pic principal (002) du diagramme de diffraction du carbone dur permet de connaître la distance moyenne entre chaque couche de graphène et est utilisé pour estimer l'épaisseur des couches de graphènes empilées le long de l'axe c, appelé (Lc). Le pic (10) est utilisé pour estimer la largeur des couches de graphènes le long de l'axe a, (La) (Bommier *et al.* 2018) en utilisant l'équation de Scherrer :  $L_{a,c} = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$ , où  $k = 0,9$  pour Lc et 1,84 pour La; B est la largeur à mi-hauteur pour chaque pic.

Avec l'augmentation de la température de traitement thermique, les couches de graphène dans la structure du carbone dur ont tendance à se rapprocher, comme le montrent les pics de diffraction plus fine et le déplacement du pic de diffraction (002) vers des angles 2  $\theta$  plus élevés (figure 3.5a), indiquant une diminution de la distance entre feuillets. En parallèle, on observe également une croissance du domaine cristallin, à la fois en largeur (La) et en épaisseur (Lc). La figure 3.5b présente des données bibliographiques sur la diminution de la distance  $d_{002}$  calculée pour différents précurseurs de carbone dur lors du traitement thermique. Notez également que pour une température donnée, la structure varie d'un précurseur à l'autre. En parallèle, pour un même précurseur, les conditions de synthèse chimique influencent la structure finale du carbone dur, comme le montrent les résines phénoliques vertes obtenues en faisant varier le solvant et les conditions de séchage (Beda *et al.* 2018). Dou *et al.* (2018) et Wu *et al.* (2016) ont produit des carbones durs à partir respectivement de résidus de pommes et de marc sans pectine, qui montrent que l'absence de pectine dans le précurseur et le prétraitement acide ont également une influence sur la structure finale du carbone dur.



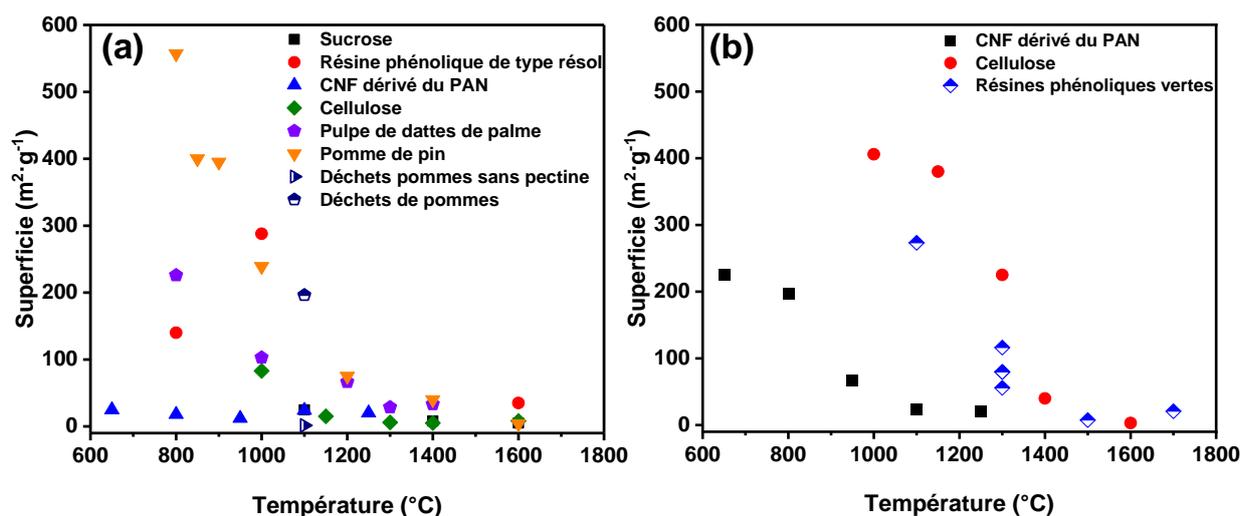
**Figure 3.6.** Clichés MET de carbone dur dérivé du PAN traité thermiquement à a) 1 550 °C et b) 2 200 °C (Zhang *et al.* 2016)

Grâce à la technique MET, la nanostructure locale des carbones durs peut être observée et il est possible de mettre en évidence la présence des domaines graphitiques déformés dans les matériaux. Comme pour la diffraction des rayons X, les micrographies MET montrent une augmentation du degré de graphitisation à des températures plus élevées, attribuée à l'alignement de couches de graphène plus nombreuses et plus grandes avec la température, comme le montre la figure 3.6. En outre, il est possible d'identifier des espaces vides entre les différents domaines, correspondant à la porosité fermée de la structure. La technique MET à haute résolution (MET-HR) permet une analyse plus poussée des carbones désordonnés. Bommier *et al.* (2018) ont reporté que de récents rapports traitent de l'estimation de la longueur des franges du réseau, de la tortuosité et de la courbure moyenne des feuillets de graphène, afin de mieux comprendre la structure du carbone dur.

### 3.4.2. Porosité du carbone dur

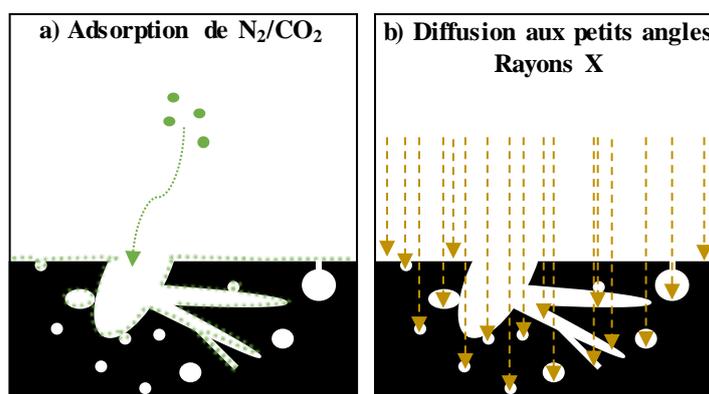
La surface spécifique, la porosité ouverte et la porosité fermée sont des paramètres clés à étudier pour les matériaux en carbone dur. Il est bien établi que plus la surface est grande, plus la capacité irréversible est élevée, étant donné la formation de la couche de SEI (Dou *et al.* 2019). Cependant, la surface permet aussi une meilleure percolation de l'électrolyte, et elle est donc nécessaire pour atteindre des densités de puissance élevées (Saurel *et al.* 2018). Bien que moins étudiée et difficile à quantifier, la porosité fermée est considérée comme un facteur important contribuant au stockage des ions de sodium *via* des mécanismes de diffusion (Saurel *et al.* 2018 ; Dou *et al.* 2019). Pour mesurer la porosité ouverte et la surface spécifique, la technique la plus utilisée est la manométrie d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub>. Le carbone dur non traité présente une faible surface spécifique ; celle-ci est généralement mesurée par adsorption de N<sub>2</sub> sur les carbones traités à des températures supérieures à 1 000 °C (figure 3.7a). Cependant, Matei Ghimbeu *et al.* (2018) ont réalisé une étude avec des carbones durs dérivés de la cellulose, révélant que les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> donnent des informations limitées sur la microporosité du matériau. Ils ont alors utilisé le CO<sub>2</sub> comme gaz analytique et ont révélé que la surface dérivée était significativement plus élevée. La taille légèrement plus petite de la molécule de CO<sub>2</sub>, associée à un meilleur comportement de diffusion favorisé par la température d'analyse plus élevée (273 K pour le CO<sub>2</sub> *versus* 77 K pour le N<sub>2</sub>), permet à la molécule de CO<sub>2</sub> d'accéder à des pores plus petits appelés ultramicropores (taille des pores < 0,7 nm) (Matei Ghimbeu *et al.* 2018). Bien que le rôle de ces petits pores sur le stockage du Na ne soit pas encore très bien compris, ils ont certainement un impact sur l'adsorption des molécules (eau, solvant et électrolyte), la densité du matériau, les défauts, etc. La figure 3.7a rassemble la surface spécifique BET déterminée à partir des isothermes de N<sub>2</sub> pour les carbones durs synthétisés à différentes températures et à partir de différents précurseurs. Les surfaces déterminées à partir des isothermes de CO<sub>2</sub>, reportées par quelques rares travaux, sont également présentées pour certains des carbones durs (figure 3.7b). Il est intéressant de noter que les mesures obtenues avec le CO<sub>2</sub> conduisent à des valeurs de surface plus élevées. Cependant, au-dessus d'une température donnée, les valeurs de la surface spécifique ont tendance à diminuer et redeviennent similaires à celles calculées à partir des isothermes de N<sub>2</sub>, en raison de la fermeture des pores (Dou *et al.* 2019).

Comme mentionné précédemment, l'augmentation de la température de recuit réduit la microporosité et induit la coalescence des micropores vers des pores plus grands et la réorganisation des couches de graphène en couches rapprochées (Matei Ghimbeu *et al.* 2018). Comme dans le cas de la structure déterminée par la DRX, il est montré par l'adsorption de gaz que le précurseur et les conditions de synthèse affectent aussi considérablement la surface spécifique des carbones durs finaux. Les précurseurs des résines phénoliques vertes présentent des valeurs de surface spécifiques mesurées par des isothermes de N<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> très dispersées. Le solvant dans lequel la résine est préparée a un impact majeur sur la porosité finale du carbone dur. La composition du précurseur ainsi que l'application d'un prétraitement acide conduisent à une porosité différente dans le matériau.

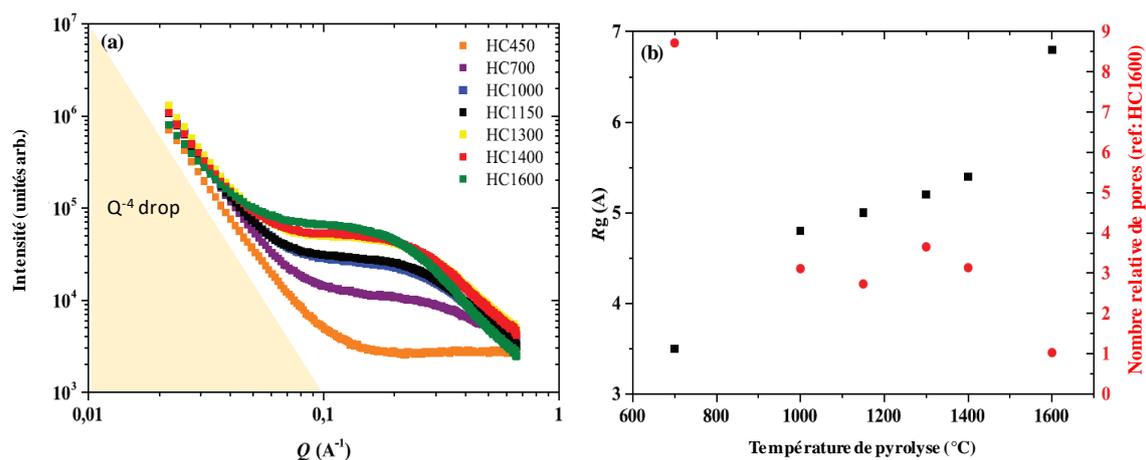


**Figure 3.7.** Valeurs de surface spécifique BET déterminées à partir a) de mesures de l'adsorption de  $N_2$  et b) de l'adsorption de  $CO_2$  pour différents précurseurs et différentes conditions de synthèse, rapportées dans diverses études. Ces précurseurs et conditions sont : saccharose (Bommier et al. 2015), résine phénolique (Zhang et al. 2011), PAN (Zhang et al. 2016), cellulose (Simone et al. 2016 ; Matei Ghimbeu et al. 2018), pulpe de dattes de palmier (Izanzar et al. 2018), pomme de pin (Zhang et al. 2017c), résines phénoliques vertes (Beda et al. 2018), déchets de pommes (Wu et al. 2016), déchets de pommes sans pectine (Dou et al. 2018).

Cela est confirmé pour les déchets de pomme sans pectine (Dou *et al.* 2018) et les carbones durs conventionnels dérivés des déchets de pommes (Wu *et al.* 2016), pour lesquels le premier a une surface beaucoup plus faible que le second. Il convient de noter que la composition chimique du précurseur est également importante puisque les précurseurs sans oxygène tels que le PAN présentent une surface spécifique beaucoup plus faible que les autres précurseurs contenant de l'oxygène dans leur structure.



**Figure 3.8.** Comparaison entre a) l'adsorption de gaz (quantification des pores ouverts, y compris les pores partiellement fermés en forme d'encre) et b) les techniques de diffusion à petits angles (analyse de toutes les porosités, y compris les pores fermés). Adapté avec l'autorisation de Saurel et al. (2018). Droits d'auteur (2016) John Wiley and Sons.



**Figure 3.9.** a) Diagrammes SAXS typiques pour le carbone dur. Échantillons synthétisés à partir de cellulose à différentes températures. b) Rayon de giration des échantillons de carbone dur en fonction du traitement thermique et du nombre relatif de pores. Réimprimé à partir de (Simone *et al.* 2016). Droit d'auteur (2016), avec l'autorisation d'Elsevier.

Cependant, bien que l'adsorption de gaz fournisse des informations utiles sur la présence d'ultramicropores, de micropores et de mésopores, dans la plupart des cas, les isothermes et la distribution de la taille des pores ne sont pas fournis, ce qui limite la compréhension de la porosité du carbone dur. En outre, cette technique ne permet pas de quantifier la porosité fermée, mais ceci est rendu possible par SAXS, technique qui utilise la différence de densité électronique entre la matrice de carbone et l'espace vide des pores, et qui est donc sensible à tous les pores (ouverts et fermés) présents dans la structure (Saurel *et al.* 2018). Une représentation schématique de la porosité ouverte et fermée analysée par les techniques d'adsorption de gaz et de SAXS est présentée sur la figure 3.8. Le SAXS utilise un faisceau de rayons X qui se diffuse dans l'échantillon. Le signal diffusé est ensuite reçu par un détecteur et l'intensité (qui est proportionnelle à la différence de densité électronique) est tracée en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$ , ou vecteur de diffusion  $Q$  (où  $Q = 4\pi \sin(\theta) \cdot \lambda^{-1}$ , et  $\lambda$  est la longueur d'onde de  $\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ). La figure 3.9a présente quelques diagrammes SAXS pour le char et les carbones durs provenant de la cellulose pyrolysé à différentes températures. À des valeurs  $Q$  faibles (inférieures à  $0,05 \text{ nm}^{-1}$ ), le signal d'intensité diminue, montrant un comportement  $Q^{-4}$  caractéristique d'interfaces bien définies, telles que les méso et macropores des particules élémentaires. Lorsque la baisse du signal passe à un comportement  $Q^{-3}$ , la limite de l'interface n'est pas bien définie (Simone *et al.* 2016). Ensuite, une zone de plateau suivie d'une forte courbure décroissante est caractéristique de l'ultramicroporosité, qui comprend également la porosité fermée (Dou *et al.* 2019). Une bonne modélisation de cette courbe permet de quantifier le rayon de giration ( $R_g$ ) de ces pores, et donc le volume poreux. Comme pour les mesures d'adsorption de gaz, les résultats du SAXS varient également en fonction du traitement thermique comme observé pour les carbones durs produits à partir de cellulose commerciale (Simone *et al.* 2016). L'intensité du profil SAXS augmente avec le traitement thermique, le  $R_g$  augmente avec la température dans un comportement non linéaire et le nombre de pores diminue, comme le montre la figure 3.9b. Des travaux récents ont également proposé de combiner les mesures d'adsorption de  $\text{N}_2$  avec la pycnométrie à He pour quantifier le rapport entre les pores fermés et les pores ouverts (Dou *et al.* 2018 ; Zhang *et al.* 2018a).

### 3.4.3. Chimie de la surface du carbone dur

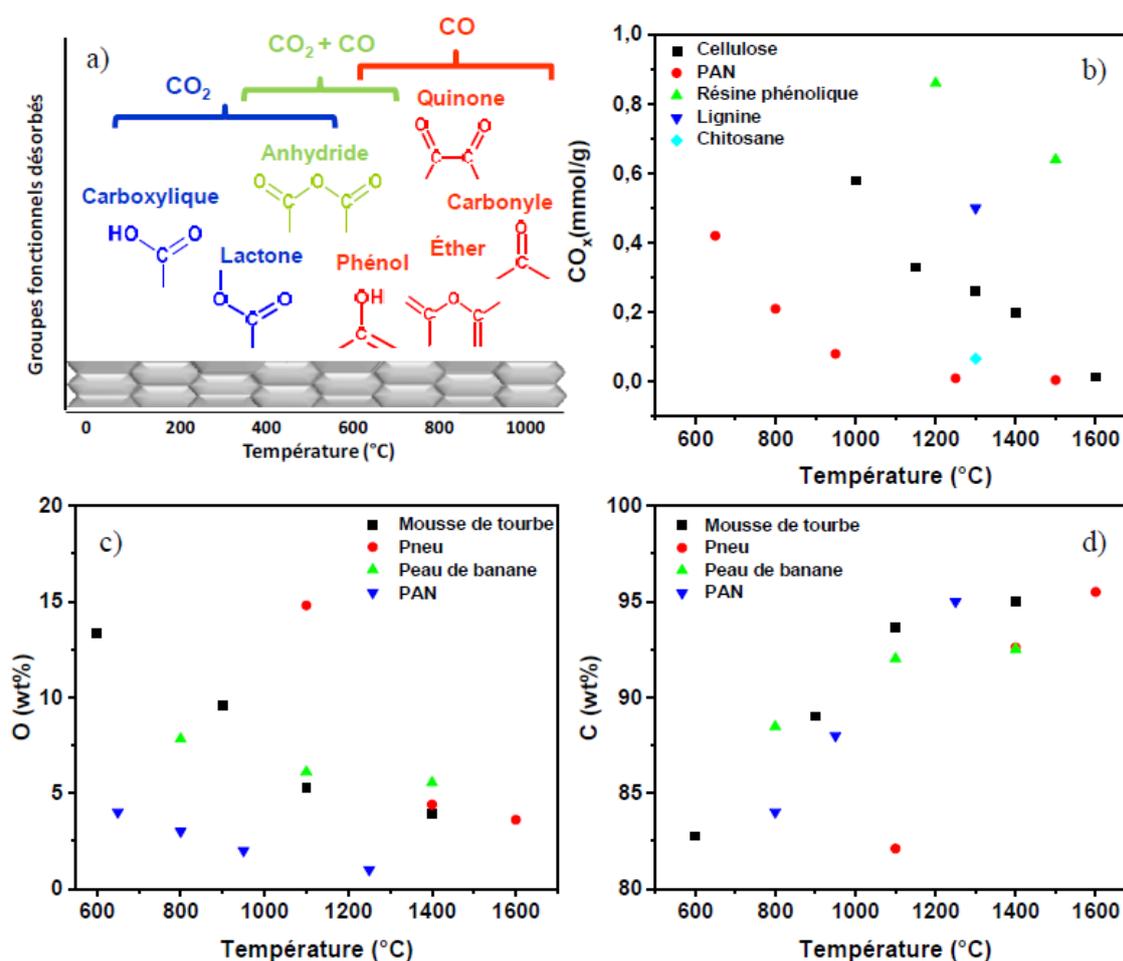
La chimie de la surface du carbone dur joue un rôle important dans le stockage du sodium, car la surface du matériau va interagir avec le milieu environnant (électrolyte,  $\text{Na}^+$ ). Au niveau moléculaire, les atomes de surface présentent une réactivité chimique élevée lorsque leur structure atomique et électronique change. Par exemple, suite au traitement thermique, la surface des carbones durs développe divers complexes chimiques (généralement des groupes fonctionnels d'oxygène), qui influencent les performances électrochimiques. Comme les carbones durs sont obtenus en chauffant le précurseur de carbone dans une large gamme de températures, les groupes fonctionnels varient également. La présence d'hétéroatomes (N, S, P, H) et d'eau physisorbée peut également jouer un rôle important dans la capacité réversible maximale et la capacité irréversible. Outre la température de chauffage, la sélection des précurseurs peut également modifier la chimie de surface. Les techniques les plus courantes utilisées pour caractériser la chimie de surface du carbone dur sont la TPD-MS, la XPS et l'EDX. Cependant, par rapport aux études de la structure et de la porosité du carbone dur qui sont rapportées dans la plupart des publications, la chimie de surface est moins étudiée. La TPD-MS est une méthode d'analyse qui permet d'étudier les changements qui se produisent sur le matériau lorsque la température est modifiée de manière contrôlée.

La TPD-MS est principalement utilisée pour identifier les groupes fonctionnels oxygénés présents sur la surface du carbone dur. Lors du chauffage du carbone dur, les groupes fonctionnels sont décomposés en libérant du CO, du CO<sub>2</sub>, de l'H<sub>2</sub>O et de l'H<sub>2</sub> à des températures correspondant à leur stabilité thermique. La quantité de groupes fonctionnels est également très intéressante pour l'analyse des carbones durs. En général, le CO peut provenir de groupes tels que le phénol, l'éther, le carbonyle et la quinone, tandis que le CO<sub>2</sub> est libéré suite à la décomposition de groupes acides (groupes carboxyle et/ou anhydride) (figure 3.10a). Seules quelques études impliquant cette technique de caractérisation ont été rapportées pour les carbones durs, bien qu'elle soit couramment utilisée pour les carbones poreux activés. À mesure que la température de recuit lors de la synthèse augmente, la quantité de groupes fonctionnels diminue, comme le montre la figure 3.10. Zhang *et al.* (2016) ont montré une telle tendance en reportant les groupes CO<sub>x</sub> des nanofibres de carbone PAN traitées à différentes températures comprises entre 650 et 2 800 °C. Une diminution des groupes fonctionnels, de 0,6 à 0,01 mmol.g<sup>-1</sup>, a également été rapportée pour les carbones durs dérivés de la cellulose lors de l'augmentation de la température de pyrolyse de 1 000 à 1 600 °C (Matei Ghimbeu *et al.* 2018). Des résultats similaires ont été observés par Irisarri *et al.* lors de la préparation de carbones durs à partir de résines phénoliques, c'est-à-dire que les groupes fonctionnels oxygénés diminuent de 0,86 mmol.g<sup>-1</sup> à 1 200 °C à 0,64 mmol.g<sup>-1</sup> à 1 500 °C. Outre la dépendance à la température, les groupes oxygénés varient considérablement avec le précurseur utilisé tel qu'exposé dans la figure 3.10b.

La XPS (profondeur d'analyse maximale de 10 nm), une technique populaire utilisée pour analyser les carbones durs, fournit des informations complémentaires précieuses sur la composition chimique de la surface. L'état d'hybridation dans lequel se trouvent les atomes de carbone (généralement un mélange de sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup>) et le pourcentage de différents groupes fonctionnels à base d'oxygène (COOR, C-OR, C=O, etc.) peuvent être mis en évidence et les éléments (S, N, métaux) liés au carbone peuvent également être identifiés. Comme les

informations quantitatives sont précises, les résultats XPS sont souvent utilisés pour déterminer le rapport C/O. Les figures 3.10c et 3.10d montrent l'évolution des teneurs en O et C en fonction de la température de recuit de quelques matériaux en carbone dur sélectionnés, dérivés de différents précurseurs. La dépendance de la teneur en O et en C par rapport à la température est bien illustrée : alors que la quantité de O diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, la teneur en C augmente, comme attendu.

Cette tendance est observée pour la plupart des matériaux en carbone dur ; cependant, pour une température donnée, la teneur en O et C dépend fortement du type de précurseur, en particulier à basse température. Par exemple, à 900 °C, le carbone dur fabriqué à partir de mousse de tourbe a une teneur en O d'environ 10 % en poids, alors que le PAN n'en a que 2,5 %.



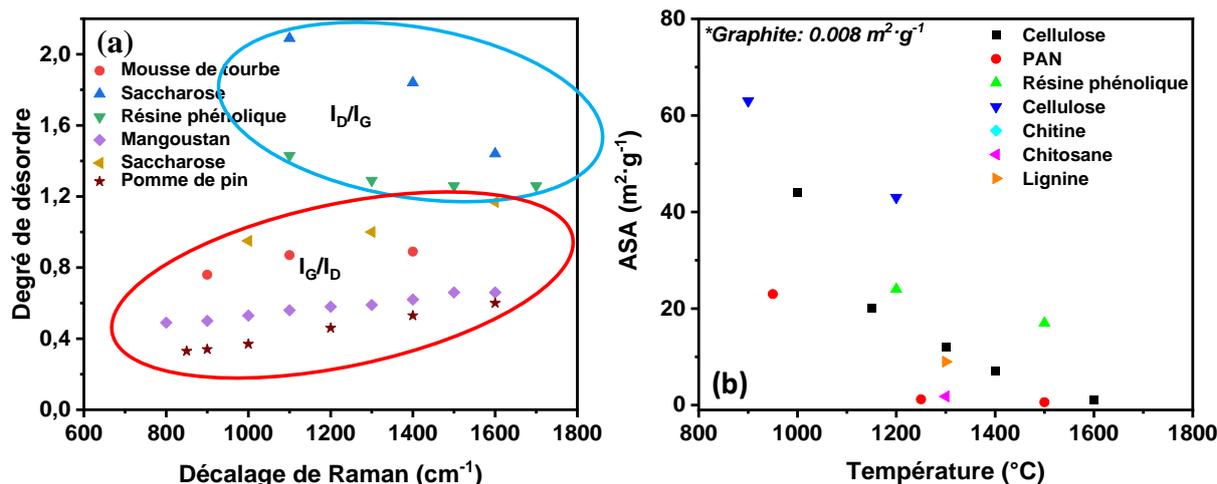
**Figure 3.10.** a) Représentation schématique des groupes fonctionnels oxygénés desorbés de la surface du carbone pendant le chauffage sous vide. b) Évolution de la quantité totale de groupes fonctionnels oxygénés (CO<sub>x</sub>) en fonction de la température de pyrolyse de différents précurseurs : PAN (Zhang et al. 2016) ; résine phénolique (Irisarri et al. 2018) ; cellulose (Matei Ghimbeu et al. 2018) ; lignine (Matei Ghimbeu et al. 2019) ; chitosan (Conder et al. 2019), c) Teneur en oxygène et d) en carbone des matières carbonées dures dérivées de différents précurseurs analysées par XPS : mousse de tourbe (Ding et al. 2013) ; peau de banane (Lotfabad et al. 2014) ; pneu (Li et al. 2016d) ; PAN (Zhang et al. 2016).

L'analyse élémentaire (CNHS), souvent utilisée pour obtenir des informations supplémentaires sur la composition chimique des matériaux, révèle généralement des tendances similaires à celles de la technique XPS. Cependant, lorsque les matériaux contiennent des impuretés, leur quantité ne peut être déterminée. En outre, la quantification de l'oxygène n'est pas possible et est généralement estimée par la différence 100 % - % (CNHS). Dans ce cas, l'EDX peut fournir des informations sur la composition et détecter la présence d'impuretés. Par exemple, dans le cas des chars dérivés de déchets de biomasse, l'EDX est un outil important à cet effet (Zhang *et al.* 2017c).

Pour les carbones durs dopés, l'EDX est souvent utilisé pour déterminer si le dopage par des hétéroatomes a été uniformément réalisé (Hong *et al.* 2018). Cependant, la technique est limitée à quelques éléments légers tels que N ou B qui sont utilisés comme dopants. Par conséquent, en fonction de la nature du carbone dur, une palette de techniques complémentaires est nécessaire pour donner un aperçu complet de la nature et de la quantité de groupes fonctionnels, de dopants ou d'impuretés constituant le matériau.

#### **3.4.4. Défauts structuraux du carbone dur**

Comme mentionné précédemment, la structure du carbone dur est constituée d'un mélange d'amas de graphène empilés orientés de manière aléatoire et de micropores. En fonction de la température de pyrolyse, les matériaux présentent des hétéroatomes et/ou des impuretés ; par conséquent, la structure finale du carbone dur présente des défauts. Comme il est impossible de préparer des carbones durs exempts de défauts, il est fondamental de comprendre leur influence sur les performances électrochimiques. Il existe plusieurs types de défauts qui peuvent être pris en compte dans la structure du carbone dur : les défauts ponctuels (lacunes : positions atomiques vacantes ou atomes interstitiels), les défauts en clusters (défauts de Stone-Wales), les bords ou arêtes. Tsai *et al.* (2015) ont étudié l'effet des défauts ponctuels et regroupés sur l'intercalation du Na dans les carbones désordonnés par une approche théorique. Ils ont souligné que le premier ion  $\text{Na}^+$  intercalé est stocké à proximité des sites de défauts, en raison de la forte énergie de liaison entre l'ion et le défaut. En outre, il a également été constaté que les défauts structuraux peuvent améliorer l'intercalation du sodium, en particulier les sites mono et di-vacants, alors que, dans le cas des défauts de Stone-Wales, l'amélioration est moins significative.



**Figure 3.11.** a) Degré de désordre déterminé par le rapport  $I_D/I_G$  ou  $I_G/I_D$  des bandes Raman D et G. Évolution en fonction de la température de pyrolyse de différents précurseurs : tourbe (Ding et al. 2013) ; saccharose (Bommier et al. 2014) ; saccharose (Li et al. 2017b) ; mangoustan (Wang et al. 2017) ; pomme de pin (Zhang et al. 2017c) ; résine phénolique (Beda et al. 2018) et b) ASA, surface active (défauts des bords en carbone) de différents matériaux en carbone dur déterminée par des mesures TPD-MS en fonction des différents précurseurs. : PAN (Zhang et al. 2016) ; résine phénolique, cellulose (Irisarri et al. 2018) ; cellulose (Matei Ghimbeu et al. 2018) ; lignine (Matei Ghimbeu et al. 2019) ; chitine, chitosane (Conder et al. 2019). Pour comparaison les valeurs ASA du graphite (Spahr et al. 2006).

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour caractériser le degré d'ordre des allotropes de carbone, et constitue donc un complément puissant à l'analyse structurale par DRX. Elle consiste à utiliser un faisceau laser incident pour générer une diffusion de la lumière à partir de l'échantillon étudié (Inagaki et Kang 2016). En général, on utilise les longueurs d'onde de la lumière visible, qui ne résonne qu'avec les électrons  $\pi$  des carbones hybridés  $sp^2$ . Par conséquent, le spectre Raman obtenu ne fournit pas d'informations directes sur les carbones hybridés  $sp^3$  des allotropes des carbones amorphes (Ferreri et Robertson 2000 ; Dou et al. 2019). Le spectre Raman du carbone dur présente deux bandes principales caractéristiques relativement bien définies, la bande G et la bande D. La bande G, située autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , est liée aux vibrations dans le plan des carbones  $sp^2$ , et pas seulement des carbones de cycles hexagonaux. La bande D, située autour de  $1355\text{ cm}^{-1}$ , est associée aux modes de respiration des cycles aromatiques qui ne deviennent actifs qu'en présence de désordre ; elle est donc directement liée à la présence des cycles aromatiques hexagonaux, et n'a aucune intensité pour les matériaux sans défaut (Ferreri et Robertson 2000 ; Inagaki et Kang 2016 ; Bommier et al. 2018). Comme la structure du carbone dur combine des domaines désordonnés et graphitiques, la bande D a une intensité élevée et est proportionnelle à la concentration des défauts. Les domaines graphitiques (graphite cristallin) sont identifiés par la bande G. En déterminant le rapport entre l'aire/intensité des bandes D et G ( $I_D/I_G$  or  $I_G/I_D$ ), la quantité de défauts (degré de désordre) peut être estimée. La figure 3.11a montre les tendances des défauts structuraux présents dans la structure du carbone dur déterminés par les rapports  $I_D/I_G$  et  $I_G/I_D$ .

Pour les matériaux en carbone dur obtenus à partir de différents précurseurs (biomasse brute et polysaccharides), on observe une diminution du rapport ID/IG avec l'augmentation de la température, indiquant une diminution des défauts structuraux et une augmentation de l'ordre structural. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'à des températures plus basses, tous les feuillets de graphène sont indépendants et donc seuls les carbones sp<sup>2</sup> sont détectés. Cependant, lorsque la température augmente, les feuillets de graphène se rapprochent les uns des autres et commencent à s'aligner, mais des défauts ponctuels sont encore créés aux points de jonction. Par conséquent, les carbones sp<sup>3</sup> sont détectés et leur intensité augmente avec la température. Lorsque la valeur IG/ID est prise en compte, la tendance est inverse, comme attendu. Comme pour la plupart des caractéristiques des carbones durs, le degré de désordre ne dépend pas seulement de la température de pyrolyse, la sélection des précurseurs jouant un rôle important également (figure 3.11a).

Cependant, il a été souligné que le Raman ne prend pas en considération les défauts causés par les micropores (< 2 nm) et de plus, il n'est pas quantitatif. Par conséquent, la TPD-MS peut être utilisée pour déterminer la quantité de défauts, y compris la contribution des micropores. L'aire de surface active (ASA) est corrélée à tous les différents types de défauts présents sur les bords du carbone, tels que les défauts d'empilement, les défauts isolés et multiples et les dislocations. La présence de ces sites actifs est importante car ils peuvent interagir avec d'autres espèces (par exemple Na<sup>+</sup>). L'ASA est déterminé par chimisorption de l'O<sub>2</sub> sur un carbone dur traité préalablement sous vide et par quantification des complexes oxygénés de surface qui se forment ensuite. L'évaluation de ce paramètre nécessite une configuration spécifique qui n'est pas très courante dans la littérature et seules quelques études ont rapporté de telles valeurs. Les valeurs de l'ASA qui y sont rapportées (figure 3.11b) diminuent avec l'augmentation de la température de carbonisation pour tous les précurseurs utilisés, c'est-à-dire cellulose, PAN ou résine phénolique, en accord avec les résultats de Raman. À des températures plus élevées (> 1 700 °C), on observe généralement une très faible quantité de sites actifs, quel que soit le précurseur utilisé. De plus, la dépendance vis-à-vis du précurseur utilisé est claire, par exemple 18 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la résine phénolique contre ~ 0,5 pour le PAN/cellulose à 1 500 °C. Bien que la plupart des études limitent la température à ~ 1 600 °C (pour éviter un degré élevé de graphitisation qui entrave le stockage du sodium), Zhang *et al.* montrent clairement que les carbones durs dérivés du PAN ont des valeurs d'ASA très faibles dans la plage de température de 1 500-2 800 °C. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour certains graphites (Spahr *et al.* 2006 ; Novák *et al.* 2007).

### **3.5. Performances électrochimiques**

#### **3.5.1. Performances des matériaux**

Depuis les travaux de Stevens et Dahn (2000) sur l'insertion du sodium dans le carbone dur dans les années 2000, de nombreux groupes ont fait état des performances électrochimiques de ces matériaux en configuration demi-cellule. En général, les capacités spécifiques varient de 200 à 360 mAh.g<sup>-1</sup>, en fonction des propriétés du carbone dur, telles que leur morphologie, leur composition, leur porosité/surface spécifique, leur microstructure, la concentration des défauts, etc. Les performances électrochimiques dépendent aussi fortement des conditions de test telles

que la masse de l'électrode, le régime, la tension de coupure ou la présence/absence d'une étape potentiostatique. Le tableau 3.2 résume certaines performances électrochimiques de différents carbones durs dans différentes conditions de cyclage.

**Tableau 3.2.** Les performances électrochimiques de différents HC rapportées dans les ouvrages scientifiques

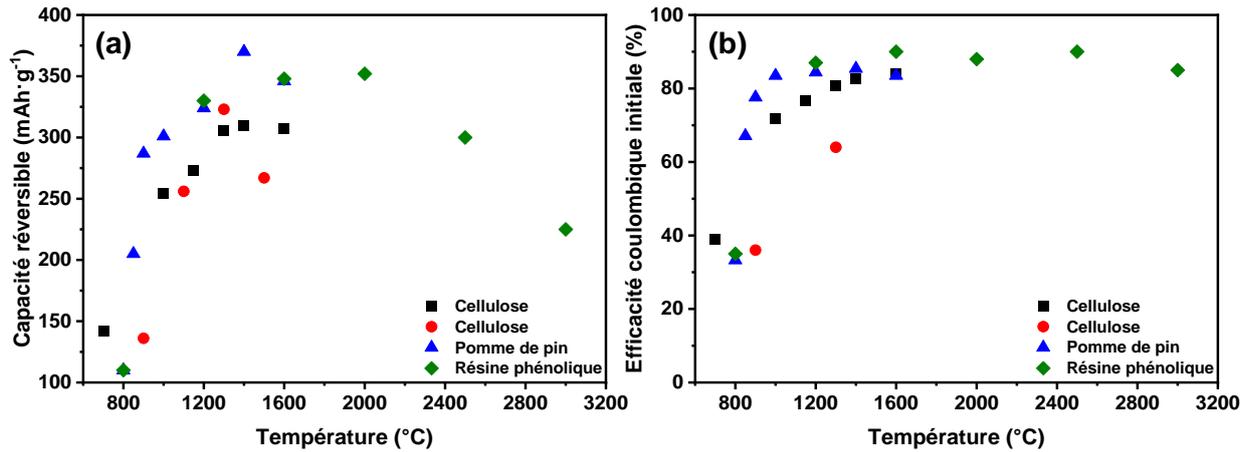
Précurseur	T (°C)	ICE (%)	Capacité totale (mAh.g <sup>-1</sup> )	Capacité réversible (mAh.g <sup>-1</sup> )	Régime (mA.g <sup>-1</sup> )	Rétention de capacité	Référence
Brai/résine phénolique (1:1)	1400	86	301	259	30 (0.1C)	94% in 100 cycles	[25]
Brai/résine phénolique (1:1)	1600	84	250	210	30 (0.1C)	90% in 100 cycles	[25]
Résine phénol/formaldéhyde	1250	60	517	311	20	> 80% in 100 cycles	[24]
Résorcinol/résine de formaldéhyde	1600	95	368	350	20	94% in 100 cycles	[26]
Phloroglucinol/résine d'acide glyoxylique	1300	76	355	270	37.2	92% in 100 cycles	[13]
Glucose	1100	88	349	307	33*	N/A	[104]
Saccharose (enrobé)	1000	83	335	279	30 (0.1C)	80% in 100 cycles	[109]
Saccharose (enrobé)	1600	84	381	320	30 (0.1C)	93% in 100 cycles	[109]
Cellulose	1400	83	375	310	37.2	90% in 200 cycles	[92]
Cellulose	1600	84	366	307	37.2	94% in 200 cycles	[92]
Coquille de mangoustan	1500	83	396	329	20 (0.1 C)	98% in 100 cycles	[23]
Tige de lotus	1400	70	501	351	40	94% in 450 cycles (at 100 mA.g <sup>-1</sup> )	[71]
Déchets de pommes	1100	61	400	245	4 (0.02 C)	100% in 80 cycles (at 20 mA.g <sup>-1</sup> )	[54]
Pomme et marc – sans pectine	1100	66	450	297	20 (0.1C)	96% in 230 cycles	[93]
Pelure de banane (activée)	1100	78	455	355	0.05	88% in 300 cycles (at 0.1 A.g <sup>-1</sup> )	[108]

\* $\mu A.cm^{-2}$ .

En ce qui concerne les précurseurs de polysaccharides, le glucose, le saccharose et la cellulose ont été utilisés et les meilleurs résultats en termes de premières capacités réversibles, pour le carbone dur dérivé du glucose, ont été obtenus par Stevens et Dahn en 2000 (Stevens et Dahn 2000), soit  $300 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Pour le saccharose,  $362 \text{ mAh.g}^{-1}$  a été obtenu par Qiu *et al.* (2017) à  $20 \text{ mA.g}^{-1}$ . Le groupe de Palacín a obtenu des capacités d'environ  $340 \text{ mAh.g}^{-1}$  à un régime de 2 C avec des matériaux carbonés dérivés du saccharose, cyclés à haute température ( $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Ponrouch et Palacín 2015). Pour la cellulose, les meilleures capacités réversibles ont été obtenues par Komaba *et al.* (2017) ( $349 \text{ mAh.g}^{-1}$  à  $25 \text{ mA.g}^{-1}$ ), Qiu *et al.* (2017) ( $324 \text{ mAh.g}^{-1}$  à  $20 \text{ mA.g}^{-1}$ ) et Simone *et al.* (2016) ( $308 \text{ mAh.g}^{-1}$  à  $37,2 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Pour les carbones durs issus de la biomasse brute, une capacité de  $360 \text{ mAh.g}^{-1}$  a été obtenue en utilisant la feuille d'érable (Li *et al.* 2016a),  $355 \text{ mAh.g}^{-1}$  en utilisant la peau de banane (Lotfabad *et al.* 2014) et  $329 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec le mangoustan (Wang *et al.* 2017a).

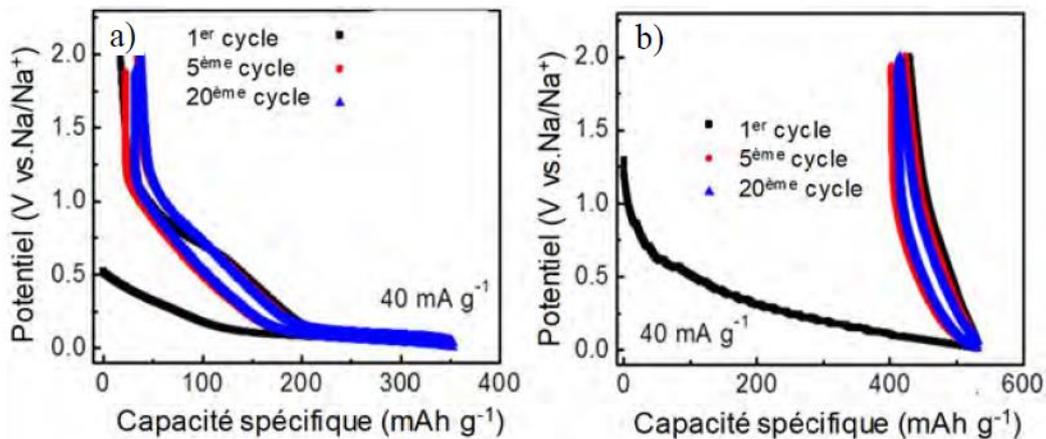
Enfin, les polymères dérivés de ressources fossiles (charbon ou pétrole) ont également été étudiés. Les meilleurs résultats ont été obtenus par Hasegawa *et al.* (2015) pour les carbones issus de résines phénoliques, avec une capacité spécifique allant jusqu'à  $353 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Pour des descriptions plus exhaustives, le lecteur peut se référer à l'article de synthèse de Saurel *et al.* (2018).

Les matériaux en carbone dur présentent un comportement électrochimique très différent selon les conditions de synthèse, en particulier aux différentes températures de pyrolyse, en fonction de l'évolution de la microstructure et de la porosité ouverte et fermée. La figure 3.12 montre la relation entre la capacité réversible et l'ICE avec la température de pyrolyse pour certains HC selon les différents précurseurs. À basse température (moins de  $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), les carbones durs présentent une faible capacité réversible initiale ( $< 200 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et une faible ICE ( $< 50 \%$ ). Avec l'augmentation de la température de recuit, le degré de graphitisation de la structure du carbone dur s'améliore en diminuant les groupes fonctionnels de surface, la concentration des défauts et la porosité. En parallèle, la surface spécifique diminue, la plupart des pores se ferment, augmentant la quantité de pores fermés. Entre  $1\ 300 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1\ 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , la capacité réversible s'améliore considérablement pour atteindre des valeurs supérieures à  $350 \text{ mAh.g}^{-1}$  tandis que l'ICE augmente à environ  $80 \%$ , respectivement, pour certains des précurseurs. Le mécanisme spécifique de sodiation par les différentes structures est toujours sujet à débat, comme le montre la section 3.5.3. Cependant, il est clair que les carbones durs synthétisés entre  $1\ 300$  et  $1\ 600 \text{ }^\circ\text{C}$  présentent en général les meilleures performances. Des températures de pyrolyse plus élevées ( $> 1\ 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) conduisent à une structure plus organisée dans laquelle la sodiation est limitée, comme le montre la diminution des capacités réversibles initiales enregistrées pour tous les précurseurs donnés dans la figure 3.12. En outre, la capacité à régime variable, propriété de première importance, est plutôt faible pour les matériaux en carbone dur par rapport à celle du graphite et du carbone tendre (Li *et al.* 2014 ; Saurel *et al.* 2018), et diminue avec la température de recuit, comme le montrent les valeurs indiquées dans le tableau 3.2.



**Figure 3.12.** a) Capacité réversible et b) ICE de différents carbones durs en fonction de la température de pyrolyse : cellulose (Simone *et al.* 2016), cellulose (Qiu *et al.* 2017), pomme de pin (Zhang *et al.* 2017c), résine phénolique (Hasegawa *et al.* 2015)

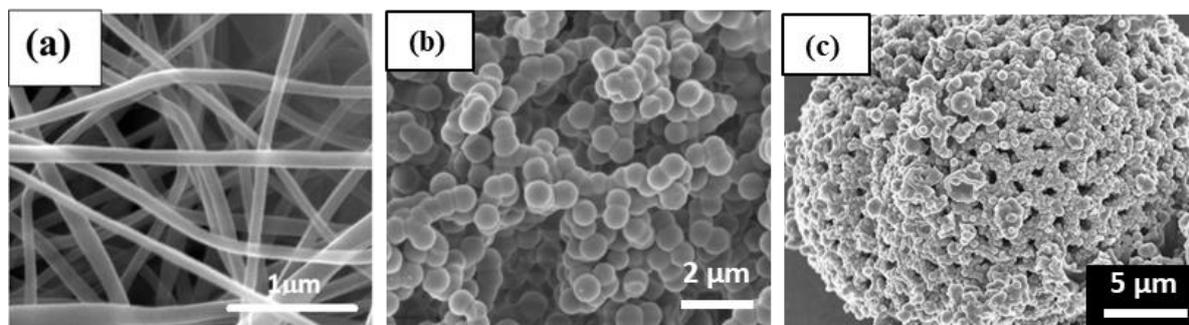
La porosité ouverte représente une caractéristique clé du comportement électrochimique du carbone dur. Bommier *et al.* (2014) ont étudié de manière approfondie la relation entre la porosité ouverte et la capacité réversible. En utilisant du carbone dur provenant du saccharose, on observe que la capacité réversible finale évolue de manière inversement proportionnelle avec le volume des pores et la surface développée.



**Figure 3.13.** Profils de charge/décharge pour a) le carbone dur à faible surface spécifique et b) le carbone dur à surface spécifique élevée. Reproduit de (Bommier *et al.* 2014). Copyright (2014), avec l'autorisation d'Elsevier.

Il est intéressant de noter que les carbones durs de très grande surface spécifique (> 1 000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) présentent des profils de charge/décharge très différents de ceux des carbones de surface spécifique inférieure, comme le montre la figure 3.13. Qiu *et al.* (2017) ont obtenu des résultats similaires en utilisant un carbone dur produit à partir de résine phénolique. Les deux travaux soutiennent que les valeurs de surface spécifique très élevées amènent une contribution capacitive importante. La décomposition de l'électrolyte augmente de manière significative et le volume de carbone pour le stockage des ions Na est réduit de manière drastique.

La morphologie du carbone dur final influence également ses performances. Bien que la plupart des précurseurs présentent une morphologie aléatoire, des particules sphériques obtenues par HTC de carbohydrates ou par polymérisation de résines phénoliques ainsi que des matériaux fibreux fabriqués par électrofilage ont été reportés. Des nanosphères creuses en carbone dur ont été obtenues par Tang *et al.* (2012) en utilisant le glucose et des templates en latex. La capacité réversible initiale et la valeur ICE étaient respectivement de 223 mAh.g<sup>-1</sup> (à 40 mAh.g<sup>-1</sup>) et 42 %. Cependant, ce carbone est capable de conserver environ 88 % de la capacité initiale après 100 cycles à une vitesse de 100 mAh.g<sup>-1</sup> et 50 mAh.g<sup>-1</sup> à 10 A.g<sup>-1</sup>, ce qui montre une capacité à régime rapide exceptionnelle. Des sphères creuses ont également été obtenues à partir de grains de pollen, comme présenté précédemment, en tirant parti de la morphologie naturelle de ce précurseur. Des microsphères dérivées du saccharose ont été synthétisées par Qiu *et al.* (2017), obtenant une capacité réversible significative de 362 mAh.g<sup>-1</sup> et une efficacité coulombique de 86 %. En ce qui concerne les morphologies type fibres, Bai *et al.* (2015) ont étudié l'influence de la morphologie de la fibre sur les performances électrochimiques du carbone dur. Ils ont préparé des nanofibres de PVC par électrofilage et les ont ensuite pyrolysées à 700 °C. Les résultats ont montré que les nanofibres de PVC avaient de meilleures performances que les particules de PVC (carbone dur de référence). Une capacité réversible de 271 mAh.g<sup>-1</sup> a été obtenue à 12 mA.g<sup>-1</sup>, 70 % de ICE et 79 % de rétention de capacité après 120 cycles et 147 mAh.g<sup>-1</sup> à 240 mA.g<sup>-1</sup>. Les particules de PVC n'ont fourni que 206 mAh.g<sup>-1</sup> de capacité réversible à 12 mA.g<sup>-1</sup>, 61 % de ICE et 61 % de rétention après 120 cycles. À ce stade, cependant, il est difficile d'analyser l'impact réel de la morphologie du carbone sur les performances électrochimiques car c'est un paramètre difficile à modifier tout en maintenant les autres caractéristiques constantes. Des études plus systématiques sont nécessaires dans ce sens.



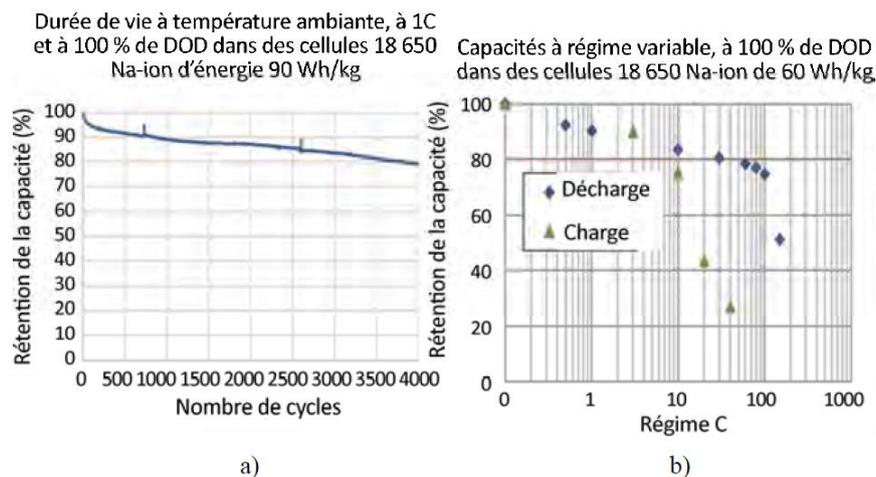
**Figure 3.14.** Images obtenues par MEB : a) nanofibres de PVC (reproduites avec la permission de Bai et al. (2015), droit d'auteur (2015) American Chemical Society) ; b) microsphères de carbone dur (reproduites de (Tang et al. 2012), droit d'auteur (2012) avec la permission de Wiley & Sons, Inc.) ; c) carbone dur réticulé creux des grains de pollen (reproduites de (Li et al. 2017a), droit d'auteur (2017), avec la permission d'Elsevier).

### 3.5.2. Performances en système complet Na-ion

Comme nous l'avons déjà mentionné, le carbone dur est le matériau négatif le plus prometteur pour les électrodes négatives des NIB en termes de capacité, de comportement en cyclage et de tenue en puissance. De ce point de vue, presque tous les tests en batterie complète NIB utilisent des carbones durs comme électrode négative. Pourtant, peu d'exemples de batteries complètes ont été rapportés jusqu'à présent. De plus, la comparaison des performances est assez compliquée car les capacités/densités d'énergie sont parfois rapportées en fonction de la masse active complète, de l'électrode positive, de l'électrode négative ou du système complet. Ces exemples de NIB utilisent des électrodes positives à base d'oxyde de métaux de transition ou des composés polyanioniques, ce qui complique la comparaison.

En 2011, le groupe de Komaba a montré des résultats en piles bouton pour le système  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ /carbone dur. Ils ont rapporté environ  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$  (masse de carbone dur) (Komaba *et al.* 2011). Plus tard, Johnson *et al.* (2012) et Ponrouch *et al.* (2013) ont proposé, respectivement, des systèmes à base de  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ /carbone dur et  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /carbone dur. Ce dernier système a montré une capacité de  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$  et de très bonnes performances en termes de durée de vie et de capacité à fort régime. Zhang *et al.* (2016) ont préparé des NIB en utilisant une anode CNF dérivée du PAN et du  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  comme cathode et ont obtenu une capacité de  $70 \text{ mAh.g}^{-1}$  (sur la base du poids de la cathode).

Plus récemment, plusieurs preuves de concept ont été établies en utilisant des formats plus « réalistes », comme des cellules prismatiques ou des cellules en sachet souple empilées (Faradion s.d.) et des cellules 18 650 cylindriques (CNRS News 2015 ; Broux *et al.* 2019). Broux *et al.* (2019) ont montré des résultats impressionnants en termes de comportement en cyclage (20 % de perte de capacité après près de 4 000 cycles à 1 C et 100 % de profondeur de décharge) et de capacité à régime variable (75 % de rétention de capacité à 100 C en décharge et à 10 C en charge) pour le système  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .



**Figure 3.15.** Performance obtenue dans des cellules 18 650 : a) cyclabilité à long terme à un régime de 1 C lors de la charge et de la décharge pour un prototype de  $75 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et b) capacités à régime variable pour un prototype de  $55 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . (réimprimé avec l'autorisation de Broux *et al.* (2019). Droit d'auteur (2019) John Wiley & Sons, Inc.).

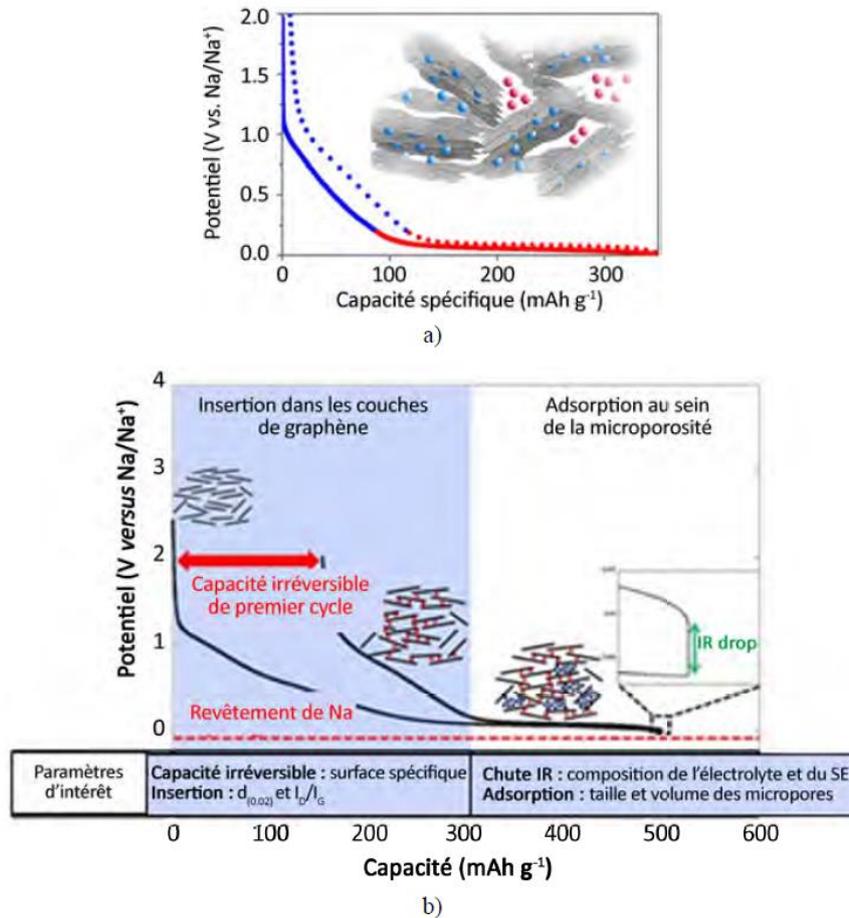
Des démonstrations d'intégration dans des systèmes réels ont également été présentées. Faradion a fait sa première démonstration d'intégration dans un e-bike (Green Car Congress s.d.). Le réseau français de stockage électrochimique (RS2E) l'a intégré dans un robot militaire télécommandé (Ministère des Armées s.d.) et la société Tiamat, issue du RS2E, a présenté un scooter électrique alimenté par des NIB (Industrie-techno 2018). Très récemment, la société chinoise HiNa a fait une démonstration de l'intégration de NIB dans un petit véhicule électrique (HiNa Battery Technology Co., Ltd s.d.).

### **3.5.3. Mécanismes d'insertion du sodium dans le carbone dur**

Bien que le développement du carbone dur soit une question importante pour obtenir des matériaux concurrents pour les futurs systèmes de stockage de l'énergie, la compréhension fondamentale des mécanismes de stockage du sodium dans le carbone dur est un aspect clé pour concevoir des anodes durables et performantes pour les NIB.

La première description d'un mécanisme de stockage de charge à base de Na dans le carbone dur a été rapportée dans les années 2000 par Stevens et Dahn (2000, 2001) en utilisant le modèle du « château de cartes », « falling cards ». Ils ont proposé, sur la base d'analyses DRX et SAXS, que le sodium s'insérait dans la structure du carbone par un mécanisme similaire à celui du lithium, impliquant un processus « d'insertion-adsorption » en deux étapes. Le Na est d'abord intercalé entre les nanodomains « pseudo-graphitiques » à des potentiels  $> 0,1$  V, donnant lieu à une région d'évolution graduelle du potentiel tandis qu'à des potentiels beaucoup plus faibles ( $< 0,1$  V), le sodium est adsorbé dans les micropores du carbone, donnant lieu à un plateau de potentiel. Depuis ce travail pionnier, plusieurs autres travaux ont confirmé ce mécanisme (Alcántara *et al.* 2005 ; Gotoh *et al.* 2013 ; Irisarri *et al.* 2015 ; Simone *et al.* 2016), comme l'illustre schématiquement la figure 3.16.

Cependant, à partir du milieu des années 2010, les observations expérimentales ne sont plus en accord avec le mécanisme « insertion-adsorption ». Différentes propositions de mécanismes ont été proposées et, à ce jour, il n'y a toujours pas de consensus sur un mécanisme général de stockage du  $\text{Na}^+$  dans des carbones durs dans les NIB. Ceci est principalement lié à la complexité de la structure du carbone dur et à plusieurs facteurs qui ne sont pas encore bien compris, comme le proposent Saurel *et al.* (2018) : 1) le manque de connaissances concernant l'accessibilité de l'électrolyte dans la microporosité et la caractérisation précise de la porosité (ouverte par rapport à fermée), 2) les résultats structuraux contradictoires déterminés par les techniques locales (HR-TEM, Raman) et d'ordre à longue distance (DRX) induits par la nature inhomogène du carbone dur et 3) le large éventail de mécanismes et leur possible contradictions ainsi que le manque de techniques croisées de caractérisation, qui permettraient de confirmer/infirmier le mécanisme d'intercalation (DRX, Raman) et/ou le mécanisme de remplissage des micropores (SAXS, RMN). Un quatrième point peut être ajouté, à savoir les travaux théoriques et de modélisation, qui apparaissent encore peu nombreux et pourraient certainement contribuer à la compréhension de mécanismes aussi complexes.



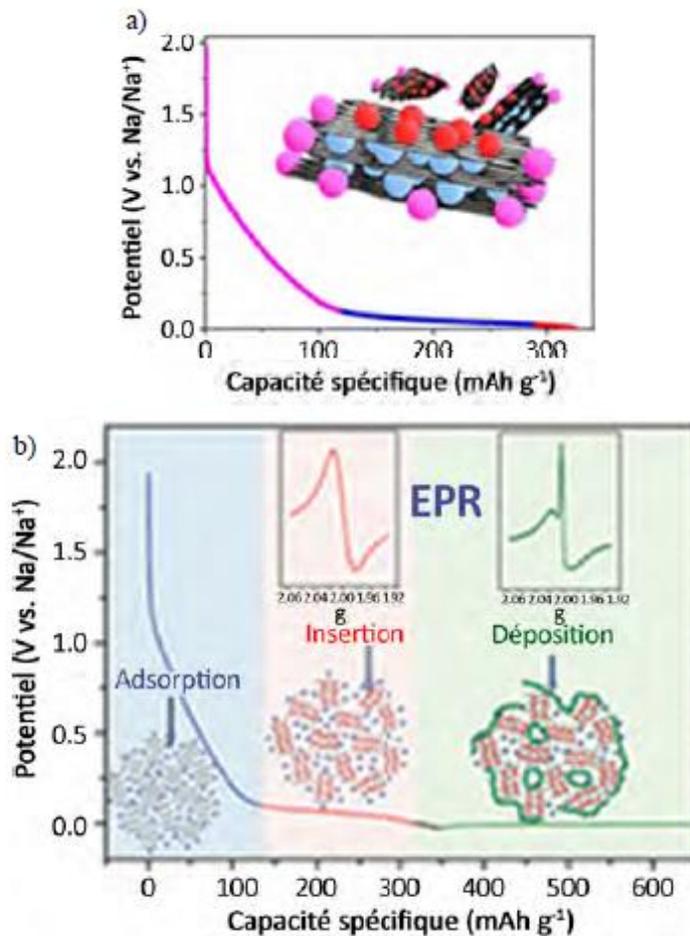
**Figure 3.16.** Illustration du mécanisme de sodiation du carbone dur : a) Représentation visuelle du modèle « château de cartes » sur le stockage des ions Na dans le carbone dur montrant les deux phases distinctes : l'intercalation entre les domaines graphiques et le remplissage des pores (réimprimé avec l'autorisation de Bommier et al. (2015), copyright (2015). American Chemical Society). b) Profil du potentiel en fonction de la capacité pour le carbone dur lors d'un test avec des contre-électrodes en métal sodique. Les différentes étapes du mécanisme sont également indiquées. Reproduit de (Irisarri et al. 2015).

En tenant compte de ces aspects, les mécanismes proposés les plus récents seront décrits. Cao *et al.* (2012) ont étudié l'insertion du sodium dans les nanofils de carbone creux. Ils attribuent d'abord la région de faible potentiel (0,2-0,0 V) à l'intercalation du sodium entre les couches graphitiques par similitude avec le comportement observé lors de l'insertion du lithium dans le graphite. Ils suggèrent que la région en pente (1-0,2 V) pourrait être liée au transfert de charge à la surface des microdomaines du graphite. Des calculs théoriques ont également été entrepris et ont révélé qu'un espace interfeuillet de graphite supérieur à 0,37 nm est nécessaire pour l'insertion/l'extraction du sodium. Cette valeur représente un équilibre entre les interactions attractives de van der Waals entre les couches de carbone et les interactions répulsives entre les couches de carbone et les ions Na. Plus tard en 2013, Ding *et al.* (2013) ont préparé du carbone dur à différentes températures de recuit et ont observé que l'espace entre les couches et la microporosité diminuent alors que la graphitisation dans les matériaux augmente. Ils ont remarqué que la capacité gagnée dans la région du plateau augmente avec

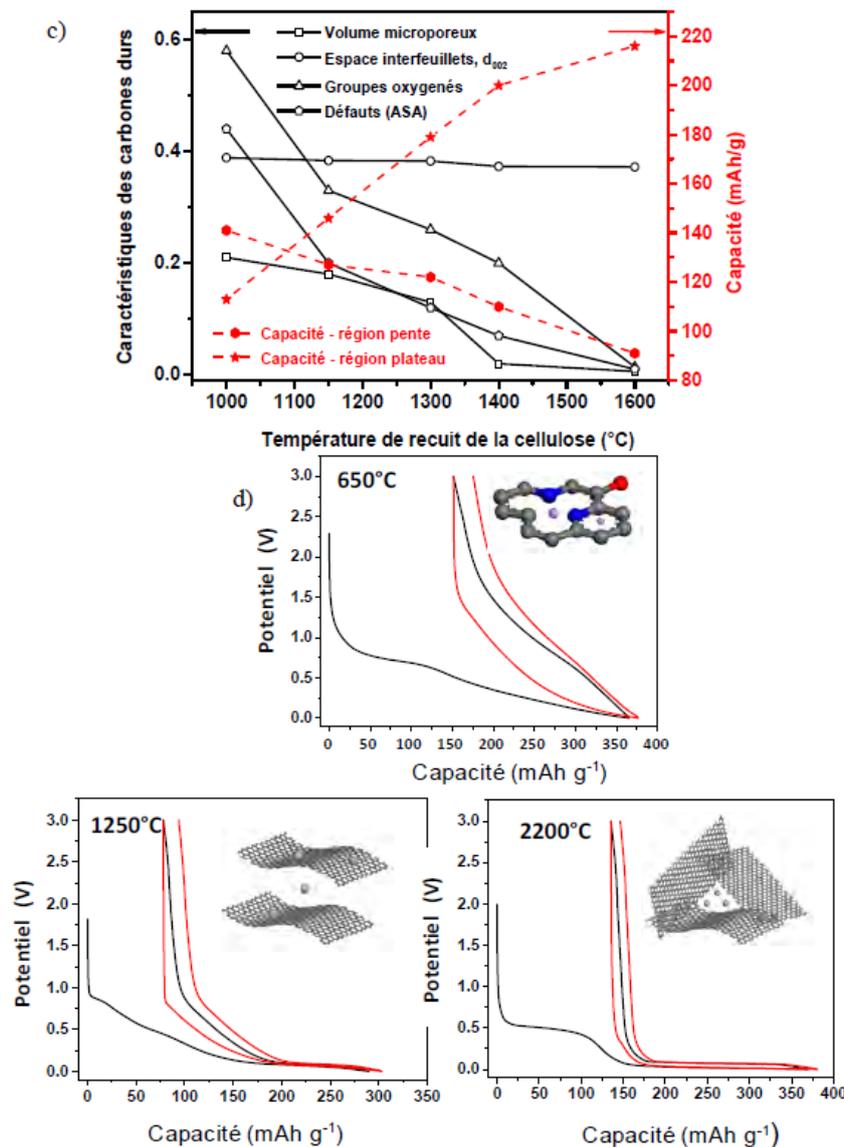
l'augmentation de la température de pyrolyse des précurseurs ; ils ont attribué cette observation à l'insertion du sodium entre les couches graphitiques plutôt qu'à l'adsorption dans la porosité. Pour étayer leur hypothèse, les auteurs ont synthétisé du carbone hautement microporeux qui n'a révélé aucun plateau de potentiel dans la région de basse tension, excluant ainsi l'adsorption de Na dans cette région. De plus, des études par DRX *ex situ* ont montré un déplacement réversible du pic (002) vers des valeurs  $2\theta$  inférieures dans la région de faible potentiel. Toutes ces observations ont renforcé l'idée que le plateau à bas potentiel est lié à l'intercalation du Na entre les plans graphitiques et non à l'adsorption du sodium dans la porosité. D'autres travaux ont soutenu ce mécanisme en se basant sur des observations similaires par DRX (Komaba *et al.* 2011 ; Lotfabad *et al.* 2014).

En 2015, Bommier *et al.* (2015) ont mis en évidence une autre caractéristique du carbone qui pourrait être impliquée dans le stockage du Na, à savoir les défauts du carbone. Les auteurs ont mis en évidence une diminution linéaire des défauts du carbone exprimé par le rapport ID/IG lors de l'augmentation de la température de pyrolyse et la baisse de la capacité dans la région pente ( $> 0,1$  V). En conséquence, ils attribuent la région inclinée du potentiel à l'interaction du Na avec les sites de défauts du carbone. Sur la base des analyses DRX, ils confirment en outre l'insertion du sodium dans la région du plateau et, dans une moindre mesure, l'adsorption du Na à la surface des pores (figure 3.17A(a)). Qiu *et al.* (2017) ont effectué un travail systématique sur la caractérisation des carbones durs obtenus à différentes températures et ont utilisé des techniques de RMN *in situ* et *ex situ* ainsi que des simulations théoriques, qui ont permis de proposer un mécanisme « d'adsorption-intercalation » du Na dans le carbone dur (figure 3.17A(b)). D'autres travaux (Zhang *et al.* 2016 ; Matei Ghimbeu *et al.* 2018) ont suggéré en outre un impact provenant de la chimie de surface du carbone (groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et hétéroatomes) dans la zone de gradient de pente.

Matei Ghimbeu *et al.* (2018) ont tenté de distinguer la contribution des groupes de surface oxygénée, de la porosité et des défauts (figure 3.17B(c)). Ils ont d'abord souligné l'importance d'utiliser des gaz complémentaires tels que le CO<sub>2</sub> pour évaluer correctement la porosité des carbones durs, car les carbones estimés « non poreux » sur la base de l'adsorption de N<sub>2</sub> peuvent présenter de grandes quantités de petits pores, les ultramicropores ( $< 0,7$  nm). Les auteurs ont également quantifié les défauts structuraux comme sites actifs de surface (ASA) et ont observé que l'augmentation de la température de pyrolyse de la cellulose induit une diminution de la quantité de groupes fonctionnels, des défauts et de la porosité, qui s'accompagne d'une réduction de la capacité de la région en pente. En outre, il a été observé que la capacité du plateau augmente avec la diminution de la distance entre les couches de graphènes ( $d_{002}$ ). Ces résultats ont permis d'attribuer la capacité de la région pentue à l'insertion du sodium dans la porosité et aux interactions avec les défauts, tandis que la région du plateau correspond à l'intercalation du sodium entre les couches graphitiques. Par conséquent, tous ces travaux énumérés ci-avant soutiennent plutôt un mécanisme « d'adsorption-intercalation ».



**Figure 3.17A.** Représentation des différents mécanismes de stockage dans les carbones durs :  
 a) Courbe galvanostatique avec représentation simplifiée du mécanisme de stockage en trois étapes (région de la pente : sites de défauts ; région du plateau : intercalation entre les plans graphitiques et faible contribution de l'adsorption de Na sur la surface des pores) (réimprimé avec la permission de Bommier et al. (2015), droit d'auteur (2015) American Chemical Society). b) Mécanisme « d'adsorption-insertion » impliquant l'adsorption sur les sites de défauts, l'insertion entre les plans graphitiques et le dépôt de Na (réimprimé avec la permission de Qiu et al. (2017), droit d'auteur (2017) John Wiley & Sons, Inc.).



**Figure 3.17B.** Représentation des différents mécanismes de stockage dans les carbones durs (suite) : c) Corrélation entre les capacités de pente/plateau et les caractéristiques des HC en fonction de la température de recuit (réimpression de (Matei Ghimbeu et al. 2018), droit d'auteur (2018), avec l'autorisation d'Elsevier) et d) mécanisme à trois étapes impliquant une « adsorption- insertion-remplissage » en fonction de la température de pyrolyse (réimpression avec l'autorisation de Zhang et al. (2016), droit d'auteur (2016) John Wiley & Sons, Inc.).

Zhang *et al.* (2016) ont proposé un mécanisme supplémentaire basé sur le remplissage par les Na<sup>+</sup> des nanopores graphitiques formés sur les carbones durs dérivés des fibres PAN, chauffés à très haute température, soit de 2 000 à 2 800 °C. Cette extension de la plage de température leur a permis d'observer pour la première fois une seule région de plateau sans contribution de la région de pente. En fonction de la température de recuit, un mécanisme d'insertion en trois étapes « adsorption-intercalation remplissage » a été proposé (figure 3.17B(d)).

### 3.6. Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre que les matériaux en carbone dur dérivés de précurseurs bon marché, disponibles et biosourcés, peuvent être synthétisés avec succès par un simple procédé de pyrolyse. Leurs principales caractéristiques (porosité, structure, chimie de surface et défauts) peuvent être facilement ajustées en variant le type de précurseur et les conditions de traitement. En général, les précurseurs et la température de pyrolyse varient dans la plupart des travaux et, pour tous les précurseurs, les caractéristiques du carbone diminuent avec l'augmentation de la température, bien que pour une température donnée, les précurseurs aient également un impact. Encore moins étudiés, les paramètres de synthèse chimique contribuent également à la diversité des caractéristiques du carbone dur.

En ce qui concerne les propriétés du carbone dur, il est encore difficile de déterminer la structure et la porosité de ces matériaux en raison de leur faible cristallinité et porosité. Un panel de techniques doit être utilisé pour les évaluer correctement. L'utilisation de l'adsorption d'azote doit être systématiquement combinée à l'adsorption de CO<sub>2</sub> et à des mesures SAXS pour mieux déterminer la porosité ouverte et fermée. La contribution des ultra-micropores et des pores fermés au stockage/dépôt de Na n'est pas encore bien comprise et doit être approfondie. En ce qui concerne la chimie de surface (groupes fonctionnels, dopants, impuretés inorganiques, etc.), il a été constaté qu'elle était moins étudiée que la porosité et la structure, de même que son impact sur les performances. De plus, les défauts sont rarement quantifiés, bien que des études théoriques et expérimentales suggèrent un rôle important dans le stockage du Na.

En ce qui concerne les performances électrochimiques, les caractéristiques du carbone (faible surface spécifique, espace interfeuillet,  $d_{002}$  important, présence de défauts et de groupes fonctionnels) doivent être soigneusement équilibrées afin d'obtenir des performances satisfaisantes. La plupart des tests électrochimiques sont effectués en demi-cellule et plusieurs matériaux ont atteint une capacité raisonnable proche de  $\sim 300 \text{ mAh.g}^{-1}$  à un régime de C/10. Cependant, il est encore nécessaire d'entreprendre des études plus approfondies pour évaluer le comportement à long terme des cycles, la rétention de capacité à régimes variables et le comportement à différentes températures. En outre, l'optimisation des formulations des électrodes de carbone et des électrolytes, des conditions de cyclages électrochimiques, est moins étudiée, et conduirait certainement à une amélioration des performances.

Mieux comprendre la formation de la SEI et les paramètres conduisant à son contrôle doit être abordé. La compréhension du mécanisme de stockage apparaît essentielle, rendue difficile en raison de la structure complexe du carbone, qui est d'autant plus difficile à évaluer qu'il y a des limites dans les techniques post-mortem *in situ* et *ex situ*. L'évaluation des carbones durs dans les batteries complètes est rarement réalisée, et représente un point important à aborder afin d'évaluer les performances globales complètes dans des systèmes réels et de favoriser la mise à l'échelle et la commercialisation.

### 3.7. Bibliographie

- Alcántara, R., Lavela, P., Ortiz, G.F., and Tirado, J.L. (2005). Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(4), A222–A225.
- Anca-Couce, A. (2016). Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 53, 41–79.
- Bai, Y., Wang, Z., Wu, C., Xu, R., Wu, F., Liu, Y., Li, H., Li, Y., Lu, J., and Amine, K. (2015). Hard carbon originated from polyvinyl chloride nanofibers as high-performance anode material for Na-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(9), 5598–5604.
- Beda, A., Taberna, P.-L., Simon, P., and Matei Ghimbeu, C. (2018). Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries. *Carbon*, 139, 248–257.
- Bommier, C., Luo, W., Gao, W.-Y., Greaney, A., Ma, S., and Ji, X. (2014). Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements. *Carbon*, 76, 165–174.
- Bommier, C., Mitlin, D., and Ji, X. (2018). Internal structure–Na storage mechanisms–Electrochemical performance relations in carbons. *Progress in Materials Science*, 97, 170–203.
- Bommier, C., Surta, T.W., Dolgos, M., and Ji, X. (2015). New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon. *Nano Letters*, 15(9), 5888–5892.
- 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., and Croguennec, L. (2019). High rate performance for carbon-coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> in Na-ion batteries. *Small Methods*, 3(4), 1800215.
- Buiel, E.R., George, A.E., and Dahn, J.R. (1999). Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose. *Carbon*, 37(9), 1399–1407.
- Cao, L., Hui, W., Xu, Z., Huang, J., Zheng, P., Li, J., and Sun, Q. (2017). Rape seed shuck derived-lamellar hard carbon as anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 695(Supplement C), 632–637.
- Cao, Y., Xiao, L., Sushko, M.L., Wang, W., Schwenzler, B., Xiao, J., Nie, Z., Saraf, L.V., Yang, Z., and Liu, J. (2012). Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Letters*, 12(7), 3783–3787.
- CNRS News. (2015). A battery revolution in motion. [Online]. Available at: <https://news.cnrs.fr/articles/a-battery-revolution-in-motion> [Accessed 30 August 2019].
- Conder, J.M., Vaulot, C., Marino, C., Villevieille, C., and Ghimbeu, C.M. (2019). Chitin and chitosan–Structurally-related precursors of dissimilar hard carbons for Na-ion battery. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 4841–4852.
- Dahbi, M., Kiso, M., Kubota, K., Horiba, T., Chafik, T., Hida, K., Matsuyama, T., and Komaba, S. (2017). Synthesis of hard carbon from argan shells for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9917–9928.
- Ding, J., Wang, H., Li, Z., Kohandehghan, A., Cui, K., Xu, Z., Zahiri, B., Tan, X., Lotfabad, E.M., Olsen, B.C., and Mitlin, D. (2013a). Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes. *ACS Nano*, 7(12), 11004–11015.
- Dahn, J.R., Xing, W., Gao, Y. (1997). The “falling cards model” for the structure of microporous carbons. *Carbon*, 35(6), 825–830.
- Dou, X., Geng, C., Buchholz, D., and Passerini, S. (2018). Research update: Hard carbon with closed pores from pectin-free apple pomace waste for Na-ion batteries. *APL Materials*, 6(4), 047501.

- Dou, X., Hasa, I., Hekmatfar, M., Diemant, T., Behm, R.J., Buchholz, D., and Passerini, S. (2017). Pectin, hemicellulose, or lignin? Impact of the biowaste source on the performance of hard carbons for sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 10(12), 2668–2676.
- Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., Bresser, D., Komaba, S., and Passerini, S. (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater. Today*. 23, 2019, 87–104.
- En ligne Green Car Congress. (n.d.). Faradion demonstrates proof-of-concept sodium-ion electric bike. [Online]. Available at: <https://www.greencarcongress.com/2015/05/20150515-faradion.html> [Accessed 1 September 2019].
- EUR-Lex. (n.d.). Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (Text with EEA relevance). [Online]. Available at: <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2009/28/oj> [Accessed 29 January 2018].
- Faradion. (n.d.). Strong performance. [Online]. Available at: <https://www.faradion.co.uk/technology-benefits/strong-performance/> [Accessed 1 September 2019].
- Ferreri, A.C. and Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review*, 61, 14095–14107.
- Franklin, R. E. (1951). Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 209, 196–218.
- Gao, X., An, Y., Zhang, W., Yu, M., Ci, L., and Feng, J. (2018). Self-supporting soft carbon fibers as binder-free and flexible anodes for high-performance sodium-ion batteries. *Materials Technology*, 33(12). <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10667857.2018.1509525>.
- Górka, J., Vix-Guterl, C., and Matei Ghimbeu, C. (2016). Recent progress in design of biomass-derived hard carbons for sodium ion batteries. *C*, 2(4), 24.
- Gotoh, K., Ishikawa, T., Shimadzu, S., Yabuuchi, N., Komaba, S., Takeda, K., Goto, A., Deguchi, K., Ohki, S., Hashi, K., Shimizu, T., and Ishida, H. (2013). NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery. *Journal of Power Sources*, 225(Supplement C), 137–140.
- Haas, T.J., Nimlos, M.R., and Donohoe, B.S. (2009). Real-time and post-reaction microscopic structural analysis of biomass undergoing pyrolysis. *Energy & Fuels*, 23(7), 3810–3817.
- Harris, P.J.F. and Tsang, S.C. (1997). High-resolution electron microscopy studies of nongraphitizing carbons. *Philosophical Magazine A*, 76(3), 667–677.
- Hasa, I., Hassoun, J., and Passerini, S. (2017). Nanostructured Na-ion and Li-ion anodes for battery application: A comparative overview. *Nano Research*, 10, 1–28.
- Hasegawa, G., Kanamori, K., Kannari, N., Ozaki, J., Nakanishi, K., and Abe, T. (2015). Hard carbon anodes for Na-ion batteries: Toward a practical use. *ChemElectroChem*, 2(12), 1917–1920.
- HiNa Battery Technology Co., Ltd. (n.d.). Na-ion battery–Sodium ion battery. [Online]. Available at: <http://www.hinabattery.com/en/index.php?catid=12> [Accessed 1 September 2019].
- Hong, Z., Zhen, Y., Ruan, Y., Kang, M., Zhou, K., Zhang, J.-M., Huang, Z., and Wei, M. (2018). Rational design and general synthesis of S-doped hard carbon with tunable doping sites toward excellent Na-ion storage performance. *Advanced Materials*, 30(29), 1802035.
- Inagaki, M. and Kang, F. (2016). *Materials Science and Engineering of Carbon:*

- Characterization. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, and Cambridge, USA.
- Industrie-techno. (2018). *Trottinette électrique: la batterie sodium-ion a sa première application.*[Online]. 2018. Available at: /article/trottinette-electrique-la-batterie-sodium-ion-a-sapremiere-application.53164 [Accessed 1 September 2019].
- Irisarri, E., Amini, N., Tennison, S., Ghimbeu, C.M., Gorka, J., Vix-Guterl, C., Ponrouch, A., and Palacin, M.R. (2018). Optimization of large scale produced hard carbon performance in Na-ion batteries: Effect of precursor, temperature and processing conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(16), A4058–A4066.
- Irisarri, E., Ponrouch, A., and Palacin, M.R. (2015). Review—hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2476–A2482.
- Izanzar, I., Dahbi, M., Kiso, M., Doubaji, S., Komaba, S., and Saadoune, I. (2018). Hard carbons issued from date palm as efficient anode materials for sodium-ion batteries. *Carbon*, 137, 165–173.
- Jiang, Q., Zhang, Z., Yin, S., Guo, Z., Wang, S., and Feng, C. (2016). Biomass carbon micro/nano-structures derived from ramie fibers and corncobs as anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Applied Surface Science*, 379, 73–82.
- Jin, J., Yu, B., Shi, Z., Wang, C., and Chong, C. (2014). Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 272, 800–807.
- Kim, D., Lee, E., Slater, M., Lu, W., Rood, S., and Johnson, C.S. (2012). Layered  $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathodes for Na-ion battery application. *Electrochemistry Communications*, 18, 66–69.
- Kim, K., Lim, D.G., Han, C.W., Osswald, S., Ortalan, V., Youngblood, J.P., and Pol, V.G. (2017). Tailored carbon anodes derived from biomass for sodium-ion storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 8720–8728.
- Kipling, J.J., Sherwood, J.N., Shooter, P.V., and Thompson, N.R. (1964). The pore structure and surface area of high-temperature polymer carbons. *Carbon*, 1(3), 321–328.
- Komaba, S., Murata, W., Ishikawa, T., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Nakayama, T., Ogata, A., Gotoh, K., and Fujiwara, K. (2011). Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 21(20), 3859–3867.
- Komaba, S., Yamamoto, H., Kubota, K., Muratsubaki, S., Dahbi, M., and Manivannan, A. (2017). (Invited) Hard carbons made from cellulose for Na- and K-ion batteries. *Meeting Abstracts*, MA2017-01(1), 44.
- Ku, H., Trade, M., Nixon, R., and Wong, P. (2010). Flexural properties of phenolic resin reinforced with glass powder: Preliminary results. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(1), 347–354.
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A., and Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1742–1770.
- Li, H., Shen, F., Luo, W., Dai, J., Han, X., Chen, Y., Yao, Y., Zhu, H., Fu, K., Hitz, E., and Hu, L. (2016a). Carbonized-leaf membrane with anisotropic surfaces for sodium-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(3), 2204–2210.
- Li, R., Huang, J., Xu, Z., Qi, H., Cao, L., Liu, Y., Li, W., and Li, J. (2018). Controlling the thickness of disordered turbostratic nanodomains in hard carbon with enhanced sodium storage performance. *Energy Technology*, 6(6), 1080–1087.
- Li, W., Huang, J., Feng, L., Cao, L., Ren, Y., Li, R., Xu, Z., Li, J., and Yao, C. (2017a).

- Controlled synthesis of macroscopic three-dimensional hollow reticulate hard carbon as long-life anode materials for Na-ion batteries. Journal of Alloys and Compounds, 716, 210–219.*
- Li, Y., Hu, Y.-S., Li, H., Chen, L., and Huang, X. (2015). A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A, 4(1)*, 96–104.
- Li, Y., Hu, Y.-S., Titirici, M.-M., Chen, L., and Huang, X. (2016b). Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials, 6(18)*, 1600659.
- Li, Y., Mu, L., Hu, Y.-S., Li, H., Chen, L., and Huang, X. (2016c). Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials, 2*, 139–145.
- Li, Y., Paranthaman, M.P., Akato, K., Naskar, A.K., Levine, A.M., Lee, R.J., Kim, S.-O., Zhang, J., Dai, S., and Manthiram, A. (2016d). Tire-derived carbon composite anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources, 316*, 232–238.
- Li, Y., Xu, S., Wu, X., Yu, J., Wang, Y., Hu, Y.-S., Li, H., Chen, L., and Huang, X. (2014). Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A, 3(1)*, 71–77.
- Li, Z., Bommier, C., Chong, Z.S., Jian, Z., Surta, T.W., Wang, X., Xing, Z., Neuefeind, J.C., Stickle, W.F., Dolgos, M., Greaney, P.A., and Ji, X. (2017). Mechanism of Na-ion storage in hard carbon anodes revealed by heteroatom doping. *Advanced Energy Materials, 7(18)*, 1602894.
- Liu, Y., Merinov, B.V., and Goddard, W.A. (2016). 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, 113(14)*, 3735–3739.
- Liu, Y., Sun, Y., and Huang, G. (2018). Preparation and antioxidant activities of important traditional plant polysaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules, 111*, 780–786.
- Lotfabad, E.M., Ding, J., Cui, K., Kohandehghan, A., Kalisvaart, W.P., Hazelton, M., and Mitlin, D. (2014a). High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels. *ACS Nano, 8(7)*, 7115–7129.
- Luo, W., Bommier, C., Jian, Z., Li, X., Carter, R., Vail, S., Lu, Y., Lee, J.-J., and Ji, X. (2015). Low-surface-area hard carbon anode for na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent. *ACS Applied Materials & Interfaces, 7(4)*, 2626–2631.
- Luo, W., Schardt, J., Bommier, C., Wang, B., Razink, J., Simonsen, J., and Ji, X. (2013). Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A, 1(36)*, 10662–10666.
- Lv, W., Wen, F., Xiang, J., Zhao, J., Li, L., Wang, L., Liu, Z., and Tian, Y. (2015). Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries. *Electrochimica Acta, 176*, 533–541.
- Matei Ghimbeu, C., Górká, J., Simone, V., Simonin, L., Martinet, S., and Vix-Guterl, C. (2018). Insights on the Na<sup>+</sup> ion storage mechanism in hard carbon: Discrimination between the porosity, surface functional groups and defects. *Nano Energy, 44*, 327–335.
- Matei Ghimbeu, C., Zhang, B., Martinez de Yuso, A., Rety, B., and Tarascon, J.-M. (2019). Valorizing low cost and renewable lignin as hard carbon for Na-ion batteries: Impact of lignin grade. *Carbon, 153*, 634–647.
- Meents, M.J., Watanabe, Y., and Samuels, A.L. (2018). The cell biology of secondary cell wall biosynthesis. *Annals of Botany, 121(6)*, 1107–1125.

- Meng, X., Savage, P.E., and Deng, D. (2015). *Trash to treasure: From harmful algal blooms to high-performance electrodes for sodium-ion batteries*. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12543–12550.
- Ministère des Armées. (2017). *Des batteries innovantes au service des armées*. [Online]. Available at: <https://www.defense.gouv.fr/english/actualites/articles/video-des-batteriesinnovantes-au-service-des-armees> [Accessed 1 September 2019].
- Narasimman, R. and Prabhakaran, K. (2013). *Preparation of carbon foams with enhanced oxidation resistance by foaming molten sucrose using a boric acid blowing agent*. *Carbon*, 55, 305–312.
- Novák, P., Ufheil, J., Buqa, H., Krumeich, F., Spahr, M.E., Goers, D., Wilhelm, H., Dentzer, J., Gadiou, R., and Vix-Guterl, C. (2007). *The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation*. *Journal of Power Sources*, 174(2), 1082–1085.
- Oberlin, A. and Terriere, G. (1975). *Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy*. *Carbon*, 13(5), 367–376.
- Ponrouch, A. and Palacín, M.R. (2015). *On the high and low temperature performances of Na-ion battery materials: Hard carbon as a case study*. *Electrochemistry Communications*, 54, 51–54.
- Ponrouch, A., Dedryvère, R., Monti, D., Demet, A.E., Mba, J.M.A., Croguennec, L., Masquelier, C., Johansson, P., and Palacín, M.R. (2013). *Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization*. *Energy & Environmental Science* 6(8), 2361–2369.
- Qin, X., Lu, Y., Xiao, H., Wen, Y., and Yu, T. (2012). *A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitchbased carbon fibers*. *Carbon*, 50(12), 4459–4469.
- Qiu, S., Xiao, L., Sushko, M.L., Han, K.S., Shao, Y., Yan, M., Liang, X., Mai, L., Feng, J., Cao, Y., Ai, X., Yang, H., and Liu, J. (2017). *Manipulating adsorption–insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage*. *Advanced Energy Materials*, 7(17), 1700403.
- Rodríguez Correa, C., Hehr, T., Voglhuber-Slavinsky, A., Rauscher, Y., and Kruse, A. (2019). *Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 137–147.
- Rodríguez-Reinoso, F. and Molina-Sabio, M. (1992). *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview*. *Carbon*, 30(7), 1111–1118.
- Saavedra Rios, C. del M., Simone, V., Simonin, L., Martinet, S., and Dupont, C. (2018). *Biochars from various biomass types as precursors for hard carbon anodes in sodium-ion batteries*. *Biomass and Bioenergy*, 117, 32–37.
- Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., and Rojo, T. (2018). *From charge storage mechanism to performance: A roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization*. *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1703268.
- Shen, F., Zhu, H., Luo, W., Wan, J., Zhou, L., Dai, J., Zhao, B., Han, X., Fu, K., and Hu, L. (2015). *Chemically crushed wood cellulose fiber towards high-performance sodium-ion batteries*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(41), 23291–23296.
- Simone, V. (2016). *Développement d'accumulateurs sodium-ion*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, Grenoble.
- Simone, V., Boulineau, A., de Geyer, A., Rouchon, D., Simonin, L., and Martinet, S. (2016). *Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of*

- electrochemical properties on structure. Journal of Energy Chemistry, 25(5), 761–768.*
- Spahr, M.E., Buqa, H., Würsig, A., Goers, D., Hardwick, L., Novák, P., Krumeich, F., Dentzer, J., and Vix-Guterl, C. (2006). *Surface reactivity of graphite materials and their surface passivation during the first electrochemical lithium insertion. Journal of Power Sources, 153(2), 300–311.*
- Stevens, D.A. and Dahn, J.R. (2000). *High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. Journal of the Electrochemical Society, 147(4), 1271–1273.*
- Stevens, D.A. and Dahn, J.R. (2001). *The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. Journal of the Electrochemical Society, 148(8), A803–A811.*
- Talekar, S., Patti, A.F., Vijayraghavan, R., and Arora, A. (2018). *Complete utilization of waste pomegranate peels to produce a hydrocolloid, punicalagin rich phenolics, and a hard carbon electrode. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(12), 16363–16374.*
- Tang, K., Fu, L., White, R.J., Yu, L., Titirici, M.-M., Antonietti, M., and Maier, J. (2012). *Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries. Advanced Energy Materials, 2(7), 873–877.*
- Thomas, P. and Billaud, D. (2002). *Electrochemical insertion of sodium into hard carbons. Electrochimica Acta, 47(20), 3303–3307.*
- Tsai, P., Chung, S.-C., Lin, S., and Yamada, A. (2015). *Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon. Journal of Materials Chemistry A, 3(18), 9763–9768.*
- Väli, R., Jänes, A., and Lust, E. (2017b). *Alkali-metal insertion processes on nanospheric hard carbon electrodes: An electrochemical impedance spectroscopy study. Journal of the Electrochemical Society, 164(11), E3429–E3437.*
- Väli, R., Jänes, A., Thomberg, T., and Lust, E. (2016). *D-glucose derived nanospheric hard carbon electrodes for room-temperature sodium-ion batteries. Journal of the Electrochemical Society, 163(8), A1619–A1626.*
- Väli, R., Jänes, A., Thomberg, T., and Lust, E. (2017a). *Synthesis and characterization of d-glucosederived nanospheric hard carbon negative electrodes for lithium- and sodium-ion batteries. Electrochimica Acta, 253, 536–544.*
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., and Morgan, T.J. (2012). *An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. Fuel, 94, 1–33.*
- Wang, H., Shi, Z., Jin, J., Chong, C., and Wang, C. (2015). *Properties and sodium insertion behavior of phenolic resin-based hard carbon microspheres obtained by a hydrothermal method. Journal of Electroanalytical Chemistry, 755, 87–91.*
- Wang, H., Yu, W., Shi, J., Mao, N., Chen, S., and Liu, W. (2016a). *Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries. Electrochimica Acta, 188(Supplement C), 103–110.*
- Wang, K., Jin, Y., Sun, S., Huang, Y., Peng, J., Luo, J., Zhang, Q., Qiu, Y., Fang, C., and Han, J. (2017a). *Low-cost and high-performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries. ACS Omega, 2(4), 1687–1695.*
- Wang, Q., Zhao, C., Lu, Y., Li, Y., Zheng, Y., Qi, Y., Rong, X., Jiang, L., Qi, X., Shao, Y., Pan, D., Li, B., Hu, Y.-S., and Chen, L. (2017). *Advanced nanostructured anode materials for sodium-ion batteries. Small, 13(42), 1701835.*
- Wang, Q., Zhu, X., Liu, Y., Fang, Y., Zhou, X., and Bao, J. (2018a). *Rice husk-derived hard carbons as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. Carbon, 127, 658–666.*
- Wang, S., Xia, L., Yu, L., Zhang, L., Wang, H., and Lou, X.W. (2016b). *Free-standing nitrogen-doped carbon nanofiber films: Integrated electrodes for sodium-ion batteries with ultralong cycle life and superior rate capability. Advanced Energy Materials, 6(7),*

1502217.

- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., and Zeng, G. (2018b). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223–247.
- Warren, B.E. (1934). X-ray diffraction study of carbon black. *The Journal of Chemical Physics*, 2(9), 551–555.
- Warren, B.E. (1941). X-ray diffraction in random layer lattices. *Physical Review*, 59(9), 693–698.
- Wu, L., Buchholz, D., Vaalma, C., Giffin, G.A., and Passerini, S. (2016). Apple-biowastederived hard carbon as a powerful anode material for Na-ion batteries. *ChemElectroChem*, 3(2), 292–298.
- Xiang, J., Lv, W., Mu, C., Zhao, J., and Wang, B. (2017). Activated hard carbon from orange peel for lithium/sodium ion battery anode with long cycle life. *Journal of Alloys and Compounds*, 701(Supplement C), 870–874.
- Xu, S.-D., Zhao, Y., Liu, S., Ren, X., Chen, L., Shi, W., Wang, X., and Zhang, D. (2018). Curly hard carbon derived from pistachio shells as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12334–12351.
- Yamamoto, H., Muratsubaki, S., Kubota, K., Fukunishi, M., Watanabe, H., Kim, J., and Komaba, S. (2018). Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(35), 16844–16848.
- Ye, J., Zang, J., Tian, Z., Zheng, M., and Dong, Q. (2016). Sulfur and nitrogen co-doped hollow carbon spheres for sodium-ion batteries with superior cyclic and rate performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(34), 13223–13227.
- Yu, C., Hou, H., Liu, X., Yao, Y., Liao, Q., Dai, Z., and Li, D. (2018a). Old-loofah-derived hard carbon for long cyclic anode in sodium ion battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(6), 3253–3260.
- Yu, Y., Shen, M., Song, Q., and Xie, J. (2018b). Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharide from natural resources: A review. *Carbohydrate Polymers*, 183, 91–101.
- Zeng, L., Li, W., Cheng, J., Wang, J., Liu, X., and Yu, Y. (2014). N-doped porous hollow carbon nanofibers fabricated using electrospun polymer templates and their sodium storage properties. *RSC Advances*, 4(33), 16920–16927.
- Zhang, B., Ghimbeu, C.M., Laberty, C., Vix-Guterl, C., and Tarascon, J.-M. (2016). Correlation between microstructure and Na storage behavior in hard carbon. *Advanced Energy Materials*, 6(1), 1501588.
- Zhang, F., Yao, Y., Wan, J., Henderson, D., Zhang, X., and Hu, L. (2017a). High temperature carbonized grass as a high performance sodium ion battery anode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(1), 391–397.
- Zhang, H., Ming, H., Zhang, W., Cao, G., and Yang, Y. (2017b). Coupled carbonization strategy toward advanced hard carbon for high-energy sodium-ion battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(28), 23766–23774.
- Zhang, N., Liu, Q., Chen, W., Wan, M., Li, X., Wang, L., Xue, L., and Zhang, W. (2018a). High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 378, 331–337.
- Zhang, S., Li, Y., and Li, M. (2018b). Porous hard carbon derived from walnut shell as an anode material for sodium-ion batteries. *JOM*, 70(8), 1387–1391.
- Zhang, T., Mao, J., Liu, X., Xuan, M., Bi, K., Zhang, X.L., Hu, J., Fan, J., Chen, S., and Shao, G. (2017c). Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 7(66), 41504–41511.

- Zhang, Y., Li, X., Dong, P., Wu, G., Xiao, J., Zeng, X., Zhang, Y, and Sun, X. (2018c). Honeycomb-like hard carbon derived from pine pollen as high-performance anode material for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(49), 42796–42803.
- Zhang, Z., Brydson, R., Aslam, Z., Reddy, S., Brown, A., Westwood, A., and Rand, B. (2011). Investigating the structure of non-graphitising carbons using electron energy loss spectroscopy in the transmission electron microscope. *Carbon*, 49(15), 5049–5063.
- Zhao, P.-Y., Yu, B.-J., Sun, S., Guo, Y., Chang, Z.-Z., Li, Q., and Wang, C.-Y. (2017). High-performance anode of sodium ion battery from polyacrylonitrile/humic acid composite electrospun carbon fibers. *Electrochimica Acta*, 232, 348–356.
- Zhu, H., Shen, F., Luo, W., Zhu, S., Zhao, M., Natarajan, B., Dai, J., Zhou, L., Ji, X., Yassar, R.S., Li, T., and Hu, L. (2017a). Low temperature carbonization of cellulose nanocrystals for high performance carbon anode of sodium-ion batteries. *Nano Energy*, 33, 37–44.
- Zhu, X., Jiang, X., Liu, X., Xiao, L., and Cao, Y. (2017b). A green route to synthesize lowcost and high-performance hard carbon as promising sodium-ion battery anodes from sorghum stalk waste. *Green Energy & Environment*, 2(3), 310–315.
- Zhu, Y., Chen, M., Li, Q., Yuan, C., and Wang, C. (2017c). High-yield humic acid-based hard carbons as promising anode materials for sodium-ion batteries. *Carbon*, 123(Supplement C), 727–734.
- Zhu, Y., Chen, M., Li, Q., Yuan, C., and Wang, C. (2018). A porous biomass-derived anode for high-performance sodium-ion batteries. *Carbon*, 129, 695–701.