

---

# Développement de phosphates de fer comme matériaux de cathode avancés pour les batteries Na/K-ion par séchage par atomisation : Aperçu des résultats de la spectroscopie Mössbauer

Jérôme Bodart\*<sup>1</sup>, Bénédicte Vertruyen<sup>1</sup>, Moulay Sougrati<sup>2,3</sup>, Frédéric Boschini<sup>1</sup>, Pierre-Emmanuel Lippens<sup>2,3</sup>, and Abdelfattah Mahmoud<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Liège-GREENMat – GREENMAT, Institute of Chemistry B6, Quartier Agora, University of Liège, 4000 Liège, Belgique

<sup>2</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier - Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux de Montpellier (ICGM) – Institut de Chimie du CNRS, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Montpellier, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – Place Eugène Bataillon - Bâtiment 17 - CC1700- 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>3</sup>Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) – Aix Marseille Université, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Université de Haute-Alsace (UHA) Mulhouse - Colmar, Collège de France, Université de Picardie Jules Verne, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris - Chimie ParisTech-PSL, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Institut de Chimie du CNRS, Sorbonne Université, Centre National de la Recherche Scientifique, Institut National Polytechnique (Toulouse), Institut polytechnique de Grenoble - Grenoble Institute of Technology, Nantes Université, Université de Montpellier, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – RS2E, CNRS, Amiens, France, France

## Résumé

Le réchauffement climatique et les crises énergétiques menacent notre avenir. La transition énergétique nécessite des systèmes de stockage d'énergie efficaces, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Les batteries Li-ion sont très utilisées à cause de leurs hautes densités d'énergie, mais elles dépendent de matières premières critiques. Le développement d'une méthode de synthèse industrialisable est crucial pour répondre aux besoins futurs. La méthode de séchage par atomisation est utilisée dans ce travail pour préparer des matériaux de cathode peu critiques pour les batteries Na-ion et K-ion.

Deux matériaux synthétisés par séchage par atomisation seront présentés. Le premier matériau étudié est le fluorophosphate de fer et de sodium, Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F (NFPF). Ce matériau présente de nombreux avantages et notamment sa grande stabilité structurale (1). Néanmoins, il est également caractérisé par un défaut majeur qui est sa faible conductivité électronique due au groupement phosphates (2). La stratégie envisagée pour palier à ce défaut est la réalisation de composite avec du carbone. Cette synthèse de composite est réalisée par la méthode de séchage par atomisation. La spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe a permis d'optimiser cette

---

\*Intervenant

synthèse et notamment l'étude de la réduction carbothermique du fer liée à l'ajout de nanotubes de carbone (NTC) lors de la synthèse du NFPP/NTC. En optimisant la synthèse, nous avons réussi à obtenir le matériau pur avec 15% en masse de NTC ce qui a permis d'obtenir une capacité de 123 mAh/g soit 99% de la capacité théorique dans un régime de cyclage de C/15 (3).

Dans un second temps, le mécanisme de cyclage de ce matériau est étudié en combinant à la fois la diffraction de rayon X operando et la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  operando. Les résultats montrent pour la première fois un comportement double biphasique lors du cyclage avec un état intermédiaire avec une valence du fer mixte  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

Le second matériau présenté dans ce résumé est le phosphate de fer et de potassium,  $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (KFP), les principaux défis de cette phase sont qu'il n'avait jamais été synthétisé par voie liquide et qu'il n'avait jamais été utilisé comme matériau de batterie. Nous avons donc utilisé la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  pour optimiser et investiguer la synthèse de ce matériau en combinaison avec la diffraction de rayons X et de la microscopie électronique à balayage. Bien que l'optimisation de la synthèse ne soit pas terminée les premiers résultats ont permis d'obtenir une capacité de 85mAh/g en batterie K-ion soit 85% de la capacité théorique.

(1) B.L. Ellis, W.R.M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, L.F. Nazar, A multifunctional 3.5V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries, *Nat Mater.* 6 (2007) 749–753. <https://doi.org/10.1038/nmat2007>.

(2) T. Hosaka, T. Shimamura, K. Kubota, S. Komaba, Polyanionic Compounds for Potassium-Ion Batteries, *Chemical Record.* 19 (2019) 735–745. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800143>.

(3) J. Bodart, N. Eshraghi, M.T. Sougrati, F. Boschini, P.E. Lippens, B. Vertruyen, A. Mahmoud, From  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{CNT}$  to  $\text{NaKFePO}_4\text{F}/\text{CNT}$  as advanced cathode material for K-ion batteries, *J Power Sources.* 555 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2022.232410>.