

Synthèse par Spray-Drying de $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ comme matériaux d'électrode positives pour batteries Na-ion.

Jérôme Bodart, Abdelfattah Mahmoud, Bénédicte Vertruyen, Rudi Cloots, Frédéric Boschini
GREENMat, UR CESAM, Université de Liège, Quartier AGORA – B6a, Allée du Six-Août 13, BE-4000
Liège (Sart-Tilman), Belgique.

jerome.bodart@uliege.be

Les batteries Li-ion sont largement développées pour de nombreuses applications mais les ressources limitées et le prix élevé du lithium impliquent la nécessité de trouver une alternative au lithium. Les batteries Na-ion sont considérées comme une alternative viable aux batteries Li-ion notamment pour les applications stationnaires, au vu de l'abondance et de la géodistribution du sodium. Il est donc nécessaire de développer des matériaux d'électrode pour les batteries au sodium peu coûteux, à haute densité d'énergie et ayant une longue durée de vie.

Ce travail présente la synthèse du $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ par la méthode de spray-drying (atomisation). Pour contrer le problème de la faible conductivité des phosphates, des nanotubes de carbone (15 % wt) sont ajoutés directement dans la solution de précurseur^{1,2}. L'ensemble est ensuite atomisé pour obtenir après calcination le matériau composite désiré. La méthode de spray-drying permet de contrôler la morphologie des particules en variant une série de paramètres (la pression, la température, le débit et la buse d'injection). Dans ce travail, deux méthodes d'injection sont comparées afin d'étudier leur influence sur la pureté de la phase, taille et morphologie des particules ainsi que leurs propriétés électrochimiques.

La diffraction de rayons X a permis de vérifier la bonne cristallinité de la phase obtenue et a montré que la phase était obtenue pure ou dans certains cas avec des impuretés de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La spectroscopie Mössbauer a confirmé les résultats obtenus par DRX et permis principalement de quantifier ces impuretés ainsi que de prouver l'efficacité de la calcination (réduction carbothermique) (Figure 1). L'analyse par la microscopie électronique à balayage a montré que la taille des particules variait entre $1,5\mu\text{m}$ et $8\mu\text{m}$ en fonction du mode d'injection utilisé. Enfin les performances électrochimiques des matériaux ont été analysés par cyclage galvanostatique dans des piles au sodium et ont montré des différences significatives en fonction du mode d'injection.

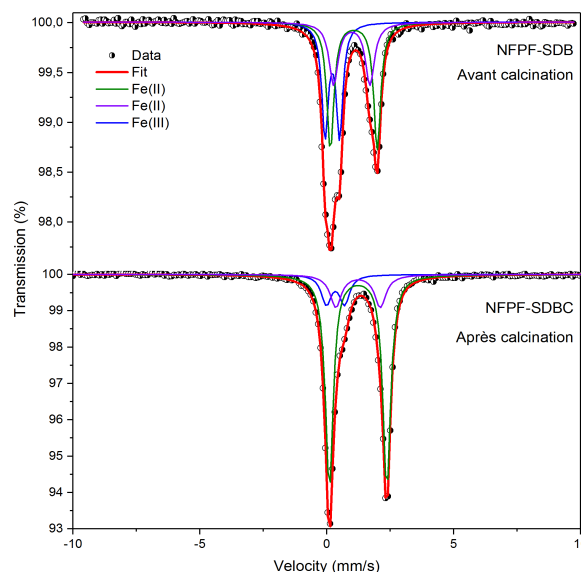


Figure 1. Spectres Mössbauer montrant l'efficacité de la réduction carbothermale dans le cas du $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la région wallonne pour le support financier dans le cadre du programme "PE Plan Marshall 2. Vert" du projet (BATWAL – 1318146). A. Mahmoud remercie la région wallonne pour le projet RESIBAT n°1510399.

¹ Mahmoud, A., Caes, S., Brisbois, M., Hermann, R. P., Berardo, L., Schrijnemakers, A., ... & Boschini, F. (2018). Spray-drying as a tool to disperse conductive carbon inside $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ particles by addition of carbon black or carbon nanotubes to the precursor solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(1), 103-112.

² Magali Brisbois, Sébastien Caes, Moulay T. Sougrati, Bénédicte Vertruyen, Audrey Schrijnemakers, Rudi Cloots, Nicolas Eshraghi, Raphaël P. Hermann, Abdelfattah Mahmoud, Frédéric Boschini. (2016). $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ /multi-walled carbon nanotubes for lithium-ion batteries : Operando Mössbauer study of spray-dried composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 148, 67-72.