

Université de Liège
Faculté des Sciences
Département de Géologie
Laboratoire de Minéralogie



Les phosphates de fer- manganèse et leurs applications

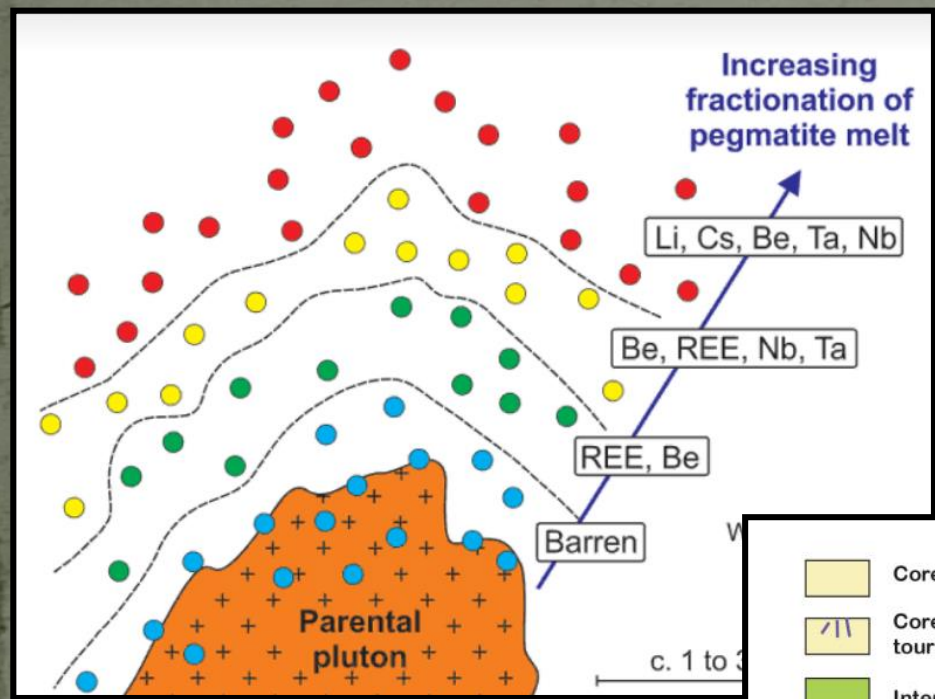
Prof. Frédéric Hatert

Bruxelles, le 3 juin 2023

Plan de l'exposé

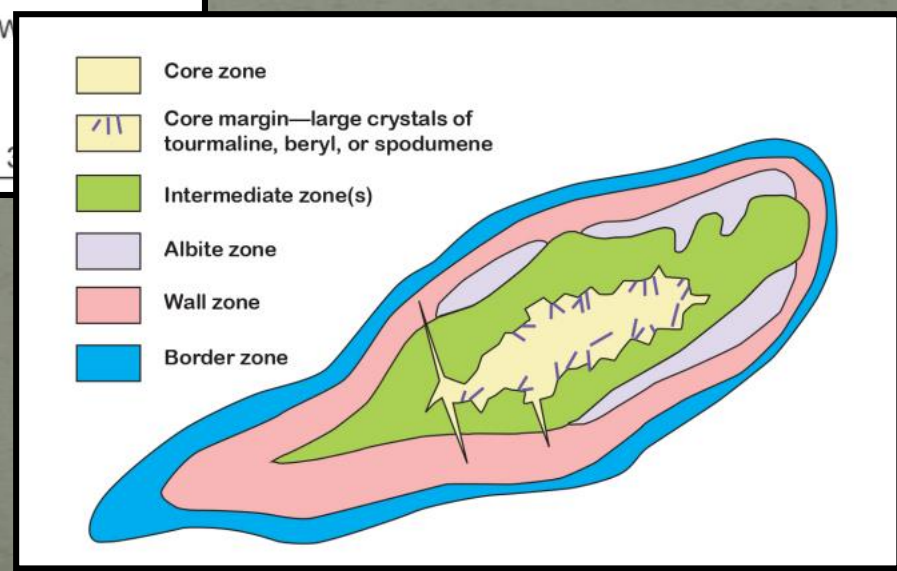
1. Les pegmatites granitiques
2. Les triphylites et les alluaudites
3. Pétrographie et séquences génétiques
4. Stabilité des phosphates primaires
5. Batteries Li- et Na-ion
6. Conclusions

Les pegmatites granitiques



- Intrusion liée à un granite
- Très grands cristaux
- Concentration en éléments rares (Li, Be, B, Nb, Ta, Sn, REE...)

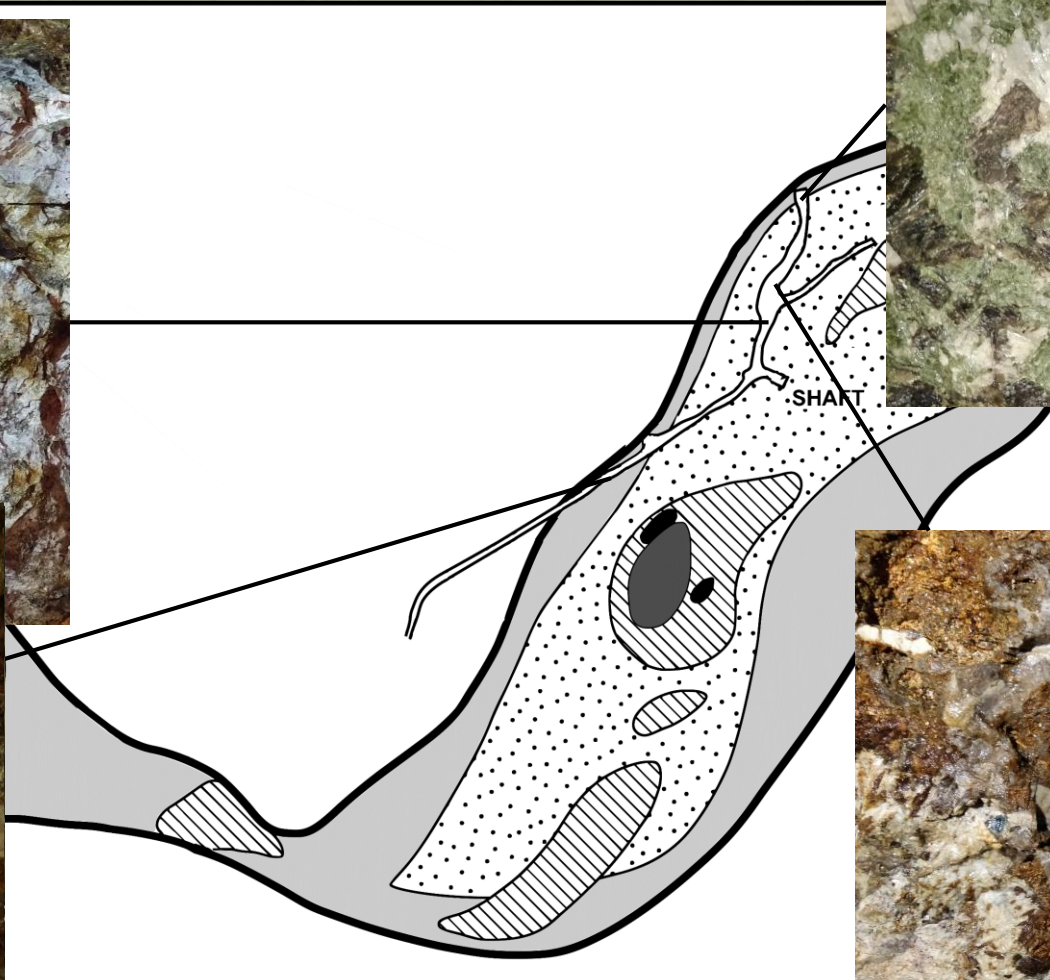
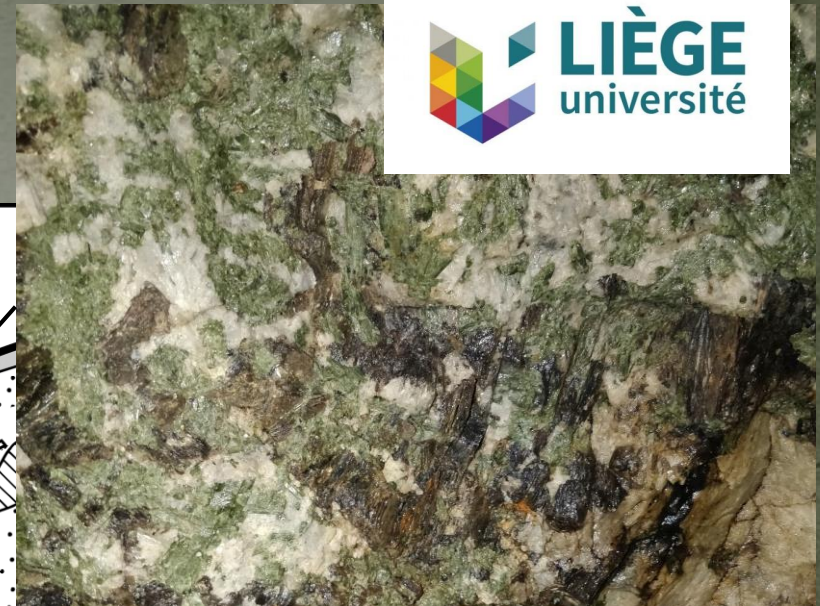
- Zonation régionale
- Zonation interne



Varuträsk, Suède



Pegmatite de Varuträsk, Suède



- Core
- Li enrichment
- Mine
- Mine
- Border zone
- Sample in mine/pit
- Sample in drillcore
- Intermediate zones
- Pollucite

Phosphates de Fe-Mn dans les pegmatites



Buranga, Rwanda

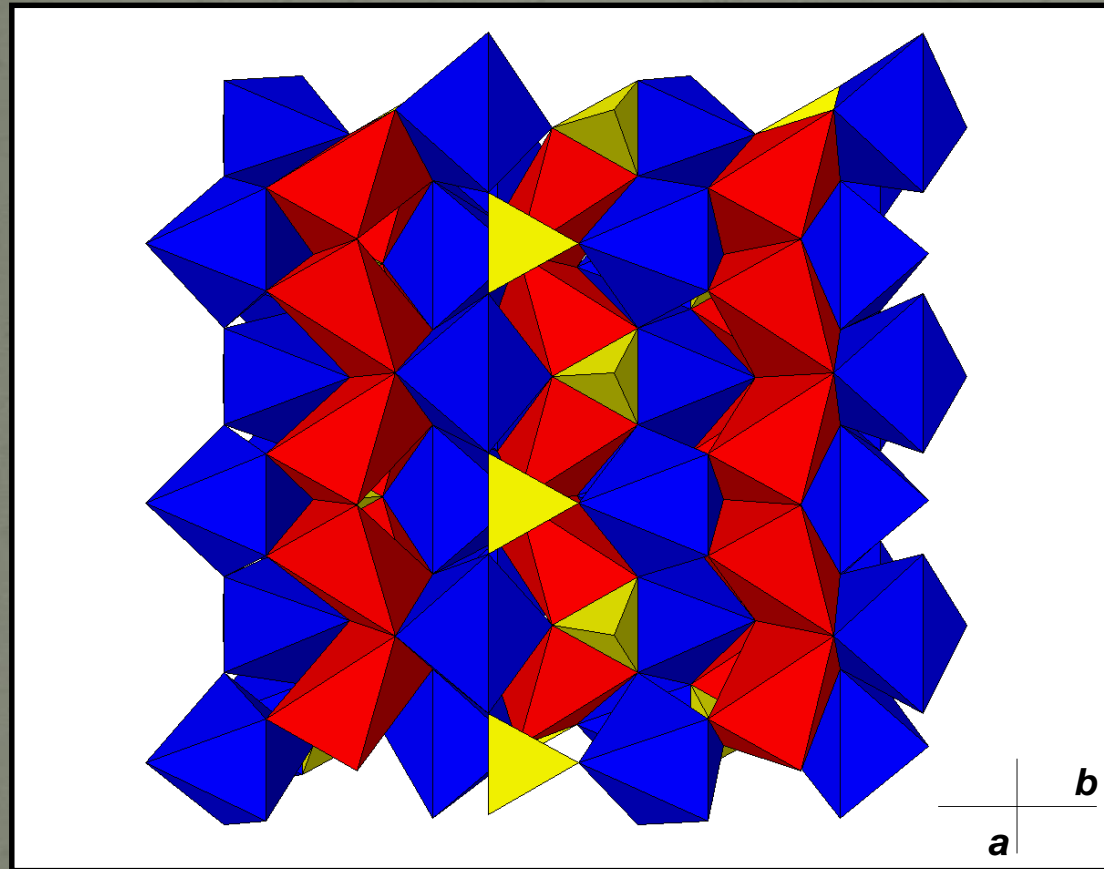


Palermo, NH, USA



Sapucaia, Brazil

La structure triphylite



Octaèdres rouges: M1 (Li, Na)
Octaèdres bleus: M2 (Fe, Mn)

- Triphylite, $\text{LiFe}^{2+}(\text{PO}_4)$
- Lithiophilite, $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$
- Natrophilite, $\text{NaMn}(\text{PO}_4)$
- Karenwebberite, $\text{NaFe}^{2+}(\text{PO}_4)$

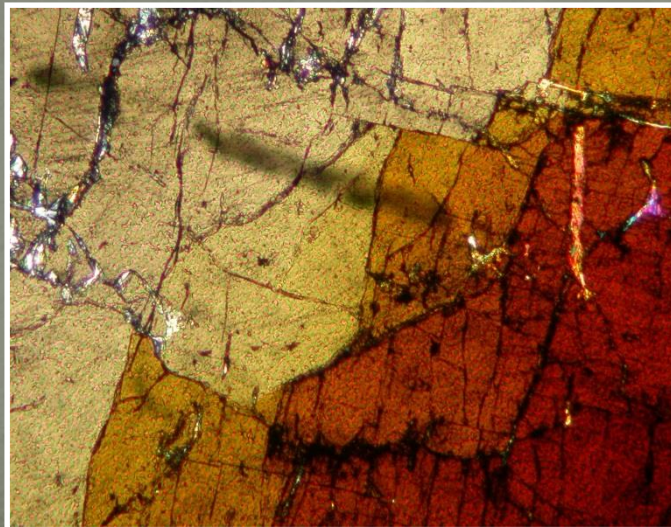
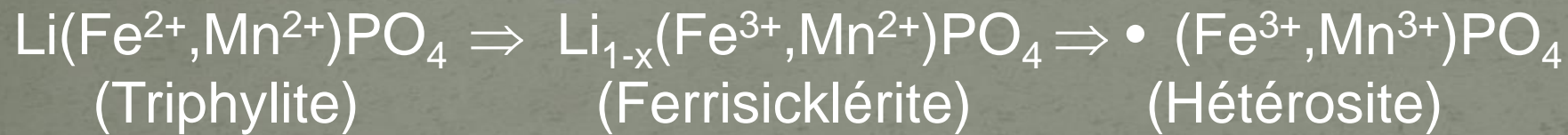
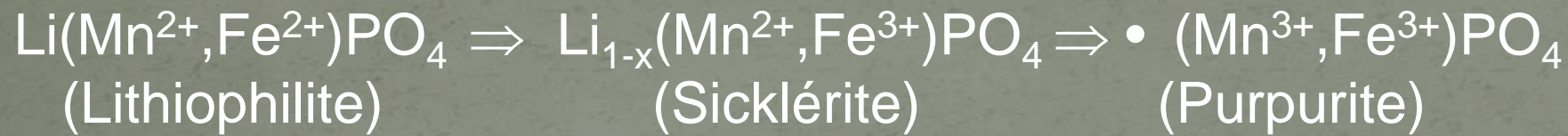
Groupe spatial
 $Pmnb$

$a = 6,092 \text{ \AA}$
 $b = 10,429 \text{ \AA}$
 $c = 4,738 \text{ \AA}$



© Gemsociety.org

La séquence de « Quensel-Mason »



Le groupe de l'alluaudite



Varulite, $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
Varuträsk, Suède

Eur. J. Mineral.
2019, 31, 807–822
Published online 8 July 2019



To Christian Chopin,
for 30 years of dedicated
service to EJM

A new nomenclature scheme for the alluaudite supergroup

FRÉDÉRIC HATERT*

Laboratory of Mineralogy, B18, University of Liège, 4000 Liège, Belgium

*Corresponding author, e-mail: fhater@uliege.be

Chanteloube
Alluaudite, $\text{NaMnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$



Alluaudite group (C2/c)

Alluaudite: $[\text{NaMnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3]$

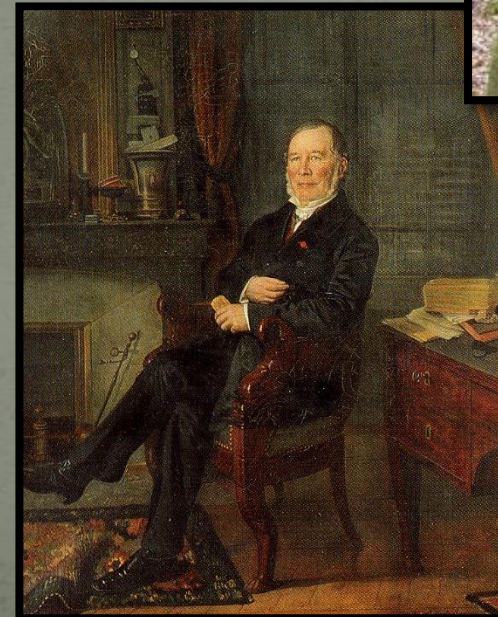
Ferroalluaudite: $[\text{NaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3]$

Hagendorfite: $\text{Na}_2\text{MnFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$

Ferrohagendorfite: $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$

Varulite: $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$

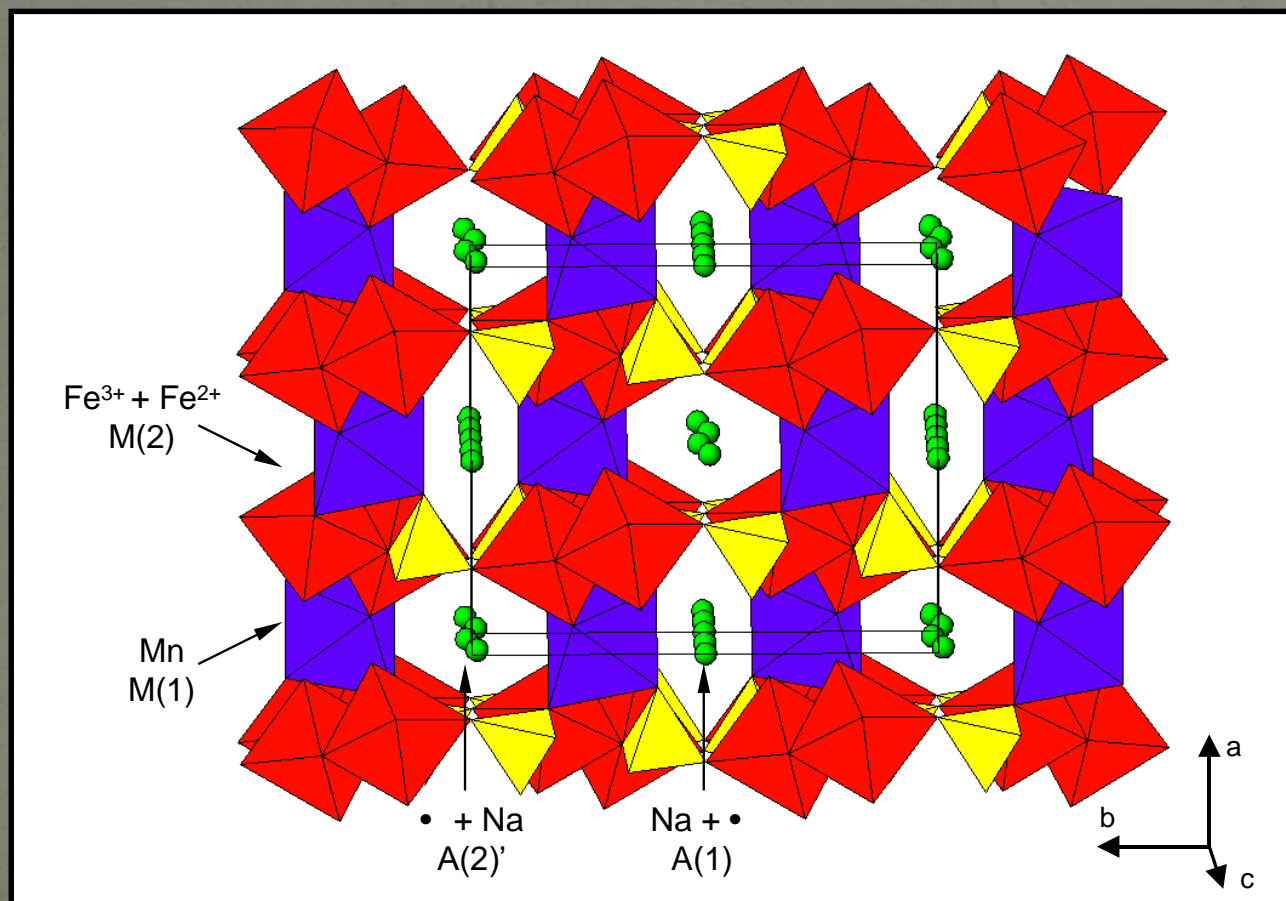
François II Alluaud (1778-1866)
Maire de Limoges et minéralogiste



Augustin-Alexis Damour
(1808-1902)

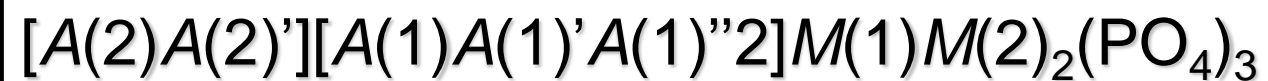


La structure alluaudite



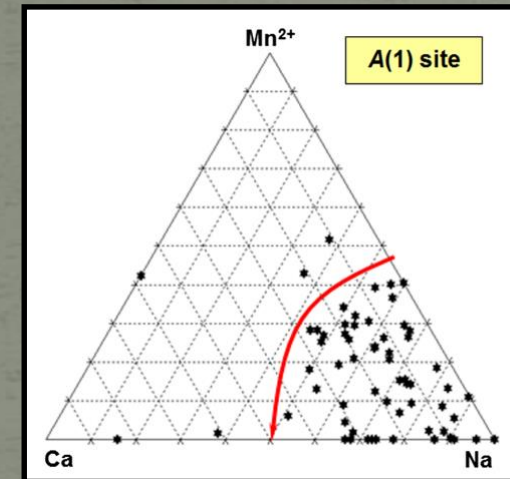
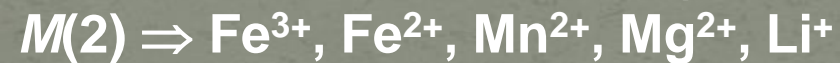
A(2)': Disphénoèdre déformé
 A(1): Cube déformé
 M(1): Octaèdre très déformé
 M(2): Octaèdre déformé

$C2/c, Z = 4$



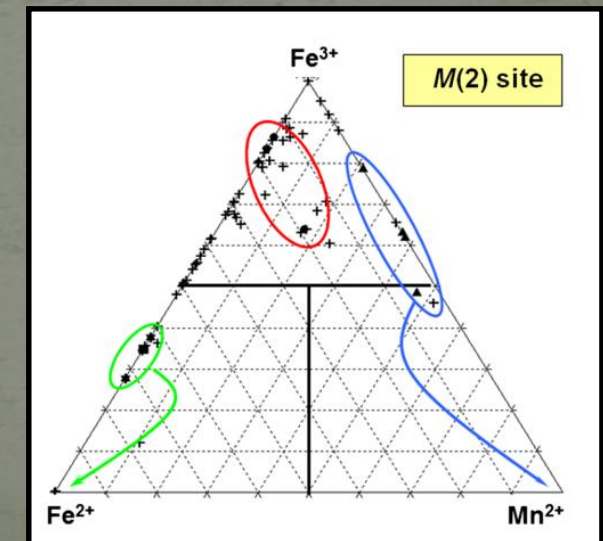
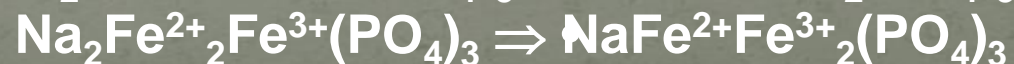
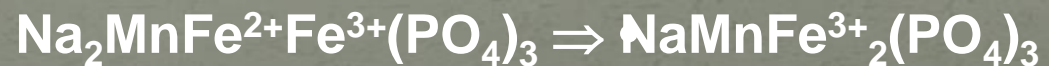
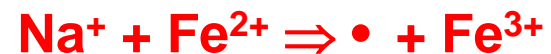
Cristallochimie des alluaudites naturelles

- Moore & Ito (1979)



- Fransolet et al. (1985, 1986, 2004)

Oxidation mechanism:



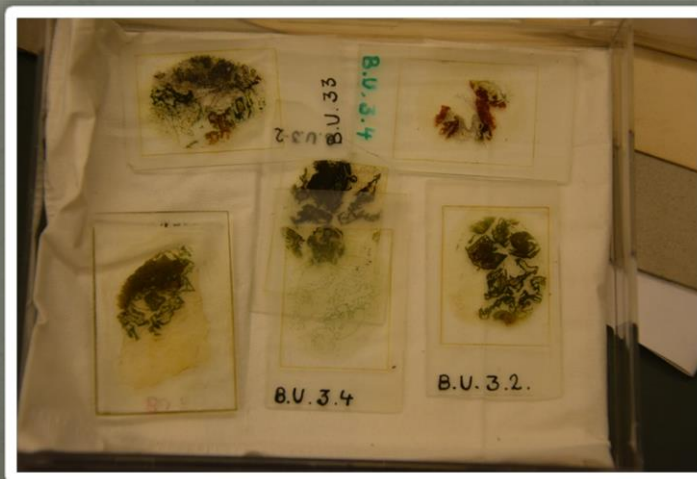
Préparation des échantillons



Phosphates Fe-Mn



Pétrographie



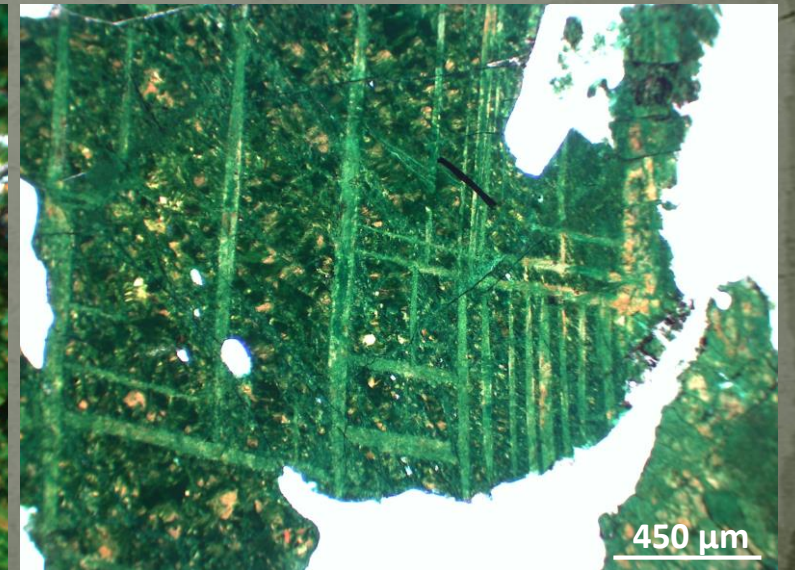
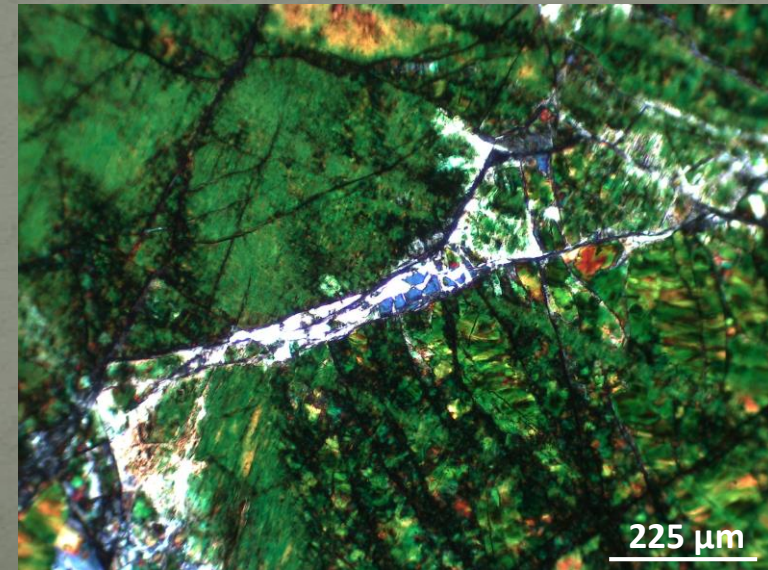
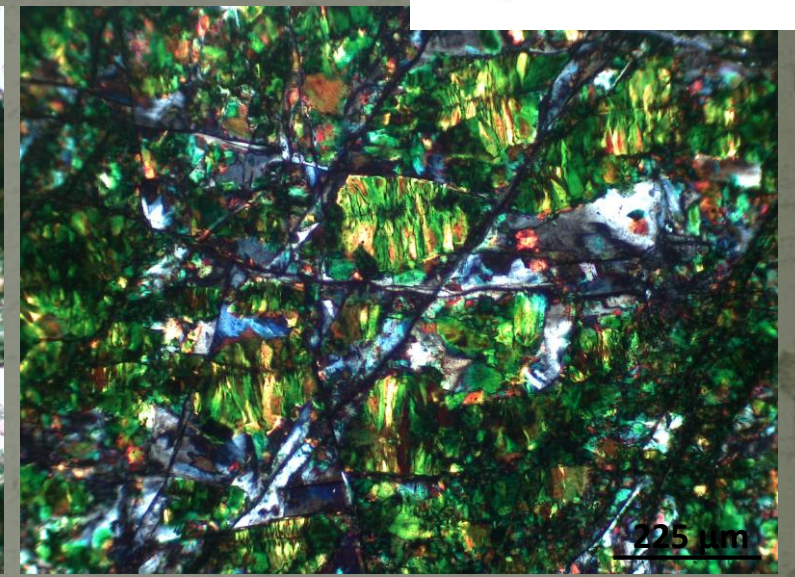
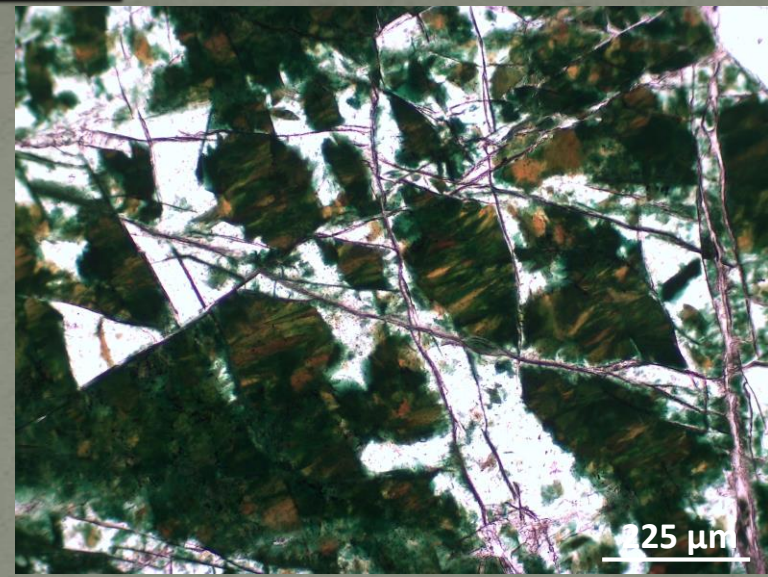
Lames minces



Phosphates d'aluminium

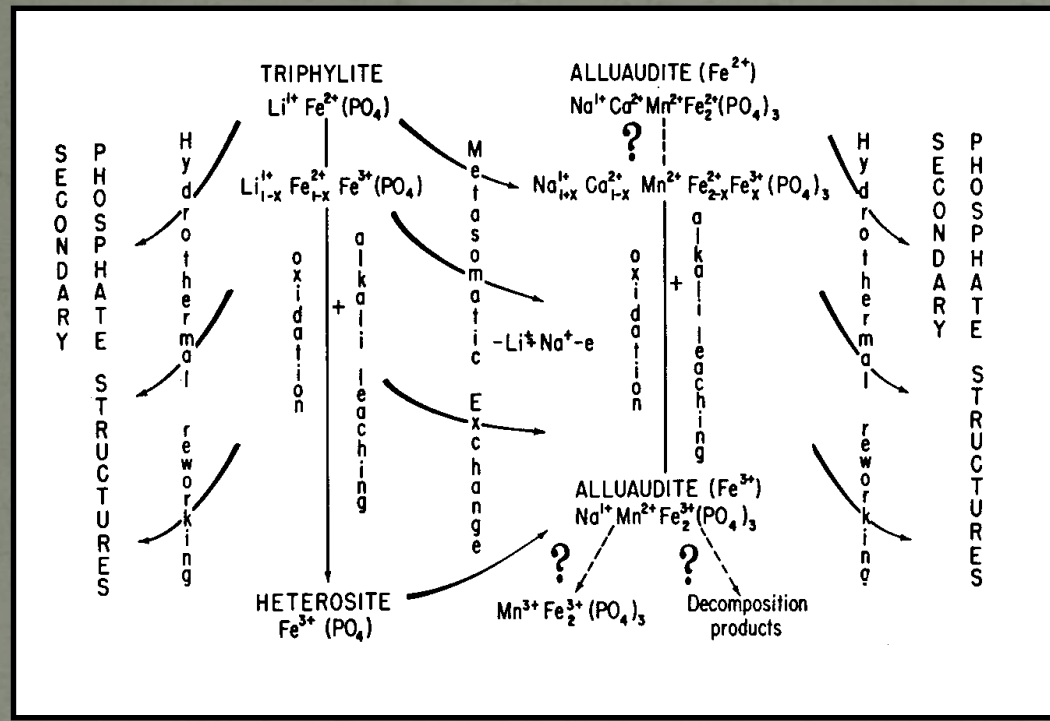
Alluaudite secondaire

- Remplacement de la triphylite
- Métasomatisme sodique

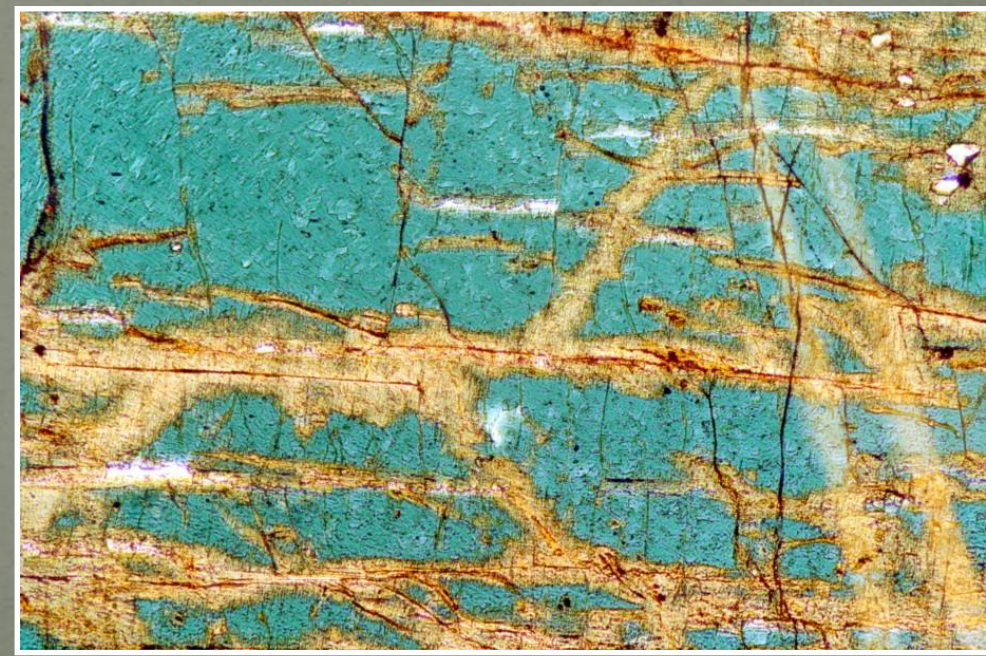


Alluaudite, Varuträsk, Suède

Alluaudites primaires?

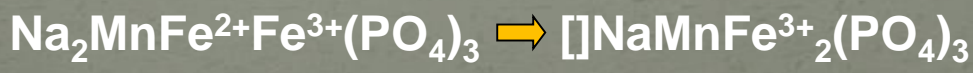


- Origine secondaire
- Origine primaire



Alluaudite, Kibingo, Rwanda

Mécanisme d'oxydation



L'association triphylite + sarcopside

Intercroissances et inclusions
dans les associations graffonite-sarcopside-triphylite

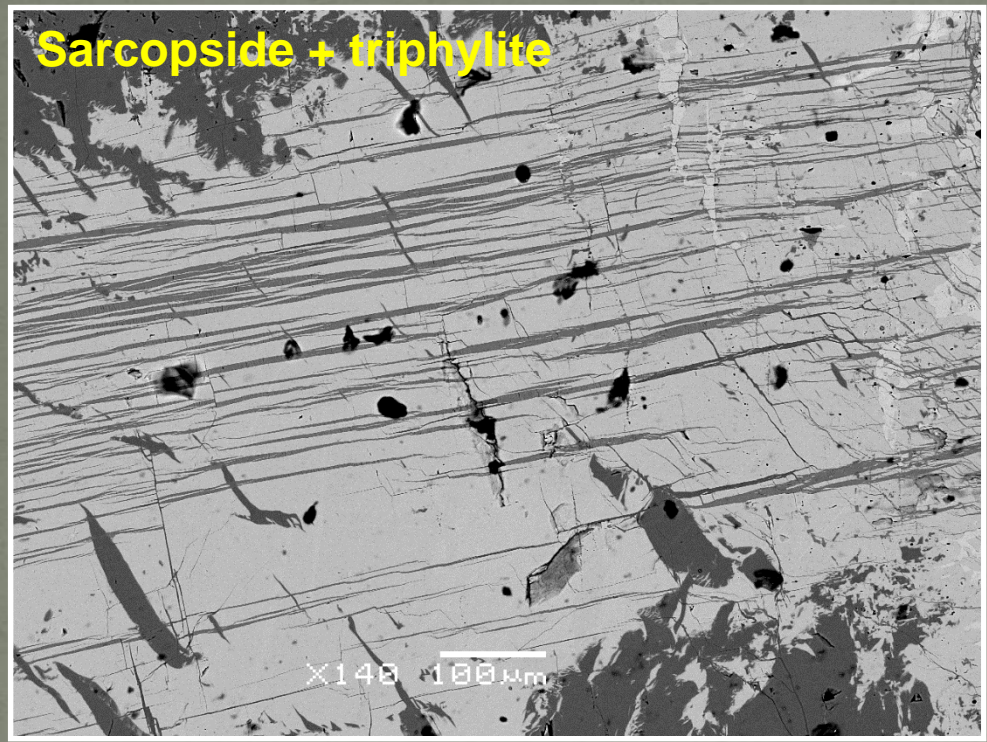
par ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET,
Institut de Minéralogie, Université de Liège (1).

Fransolet, 1977

Sarcopside $(\text{Fe,Mn})_3(\text{PO}_4)_2$



L'association triphylite + sarcopside



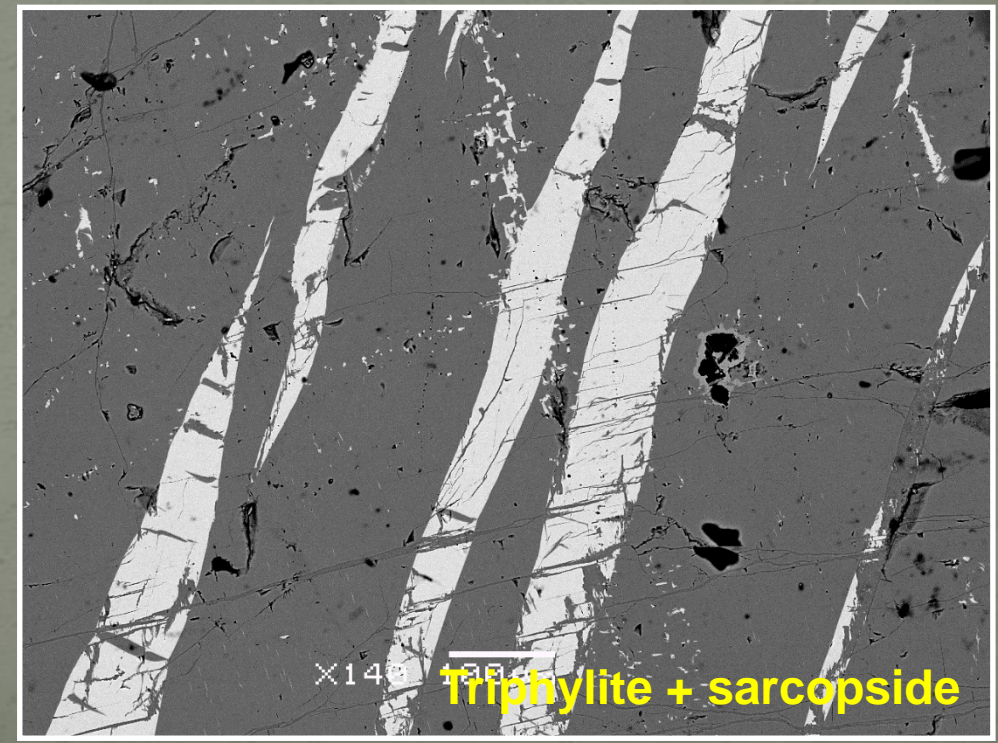
© E. Roda Robles

Pegmatite de Cañada
Espagne

Textures lamellaires



EXSOLUTIONS!!



© E. Roda Robles

L'association primaire triphylite + alluaudite

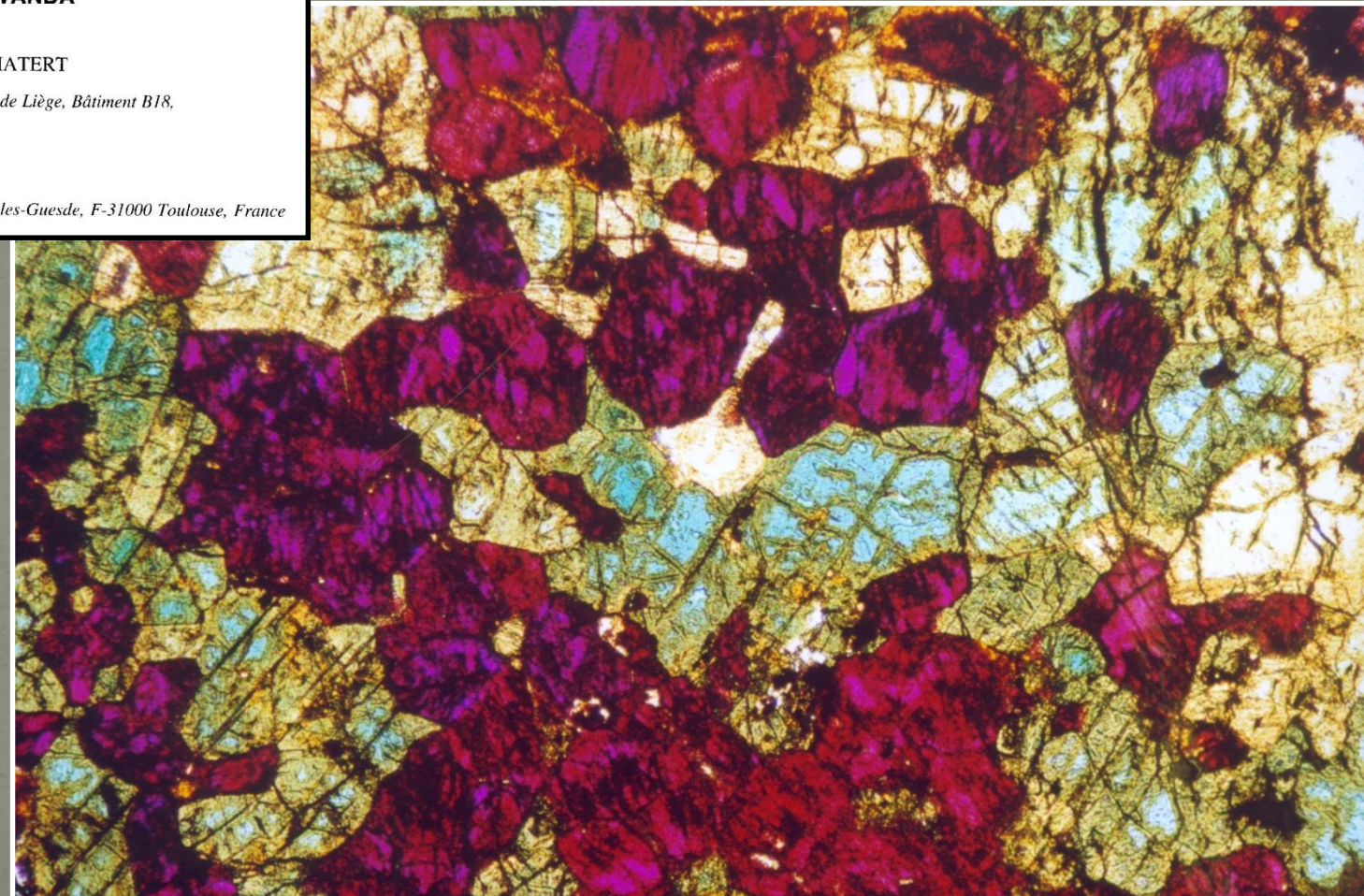
**PETROGRAPHIC EVIDENCE FOR PRIMARY HAGENDORFITE
IN AN UNUSUAL ASSEMBLAGE OF PHOSPHATE MINERALS,
KIBINGO GRANITIC PEGMATITE, RWANDA**

ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET AND FRÉDÉRIC HATERT

*Laboratoire de Minéralogie, Département de Géologie, Université de Liège, Bâtiment B18,
Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique*

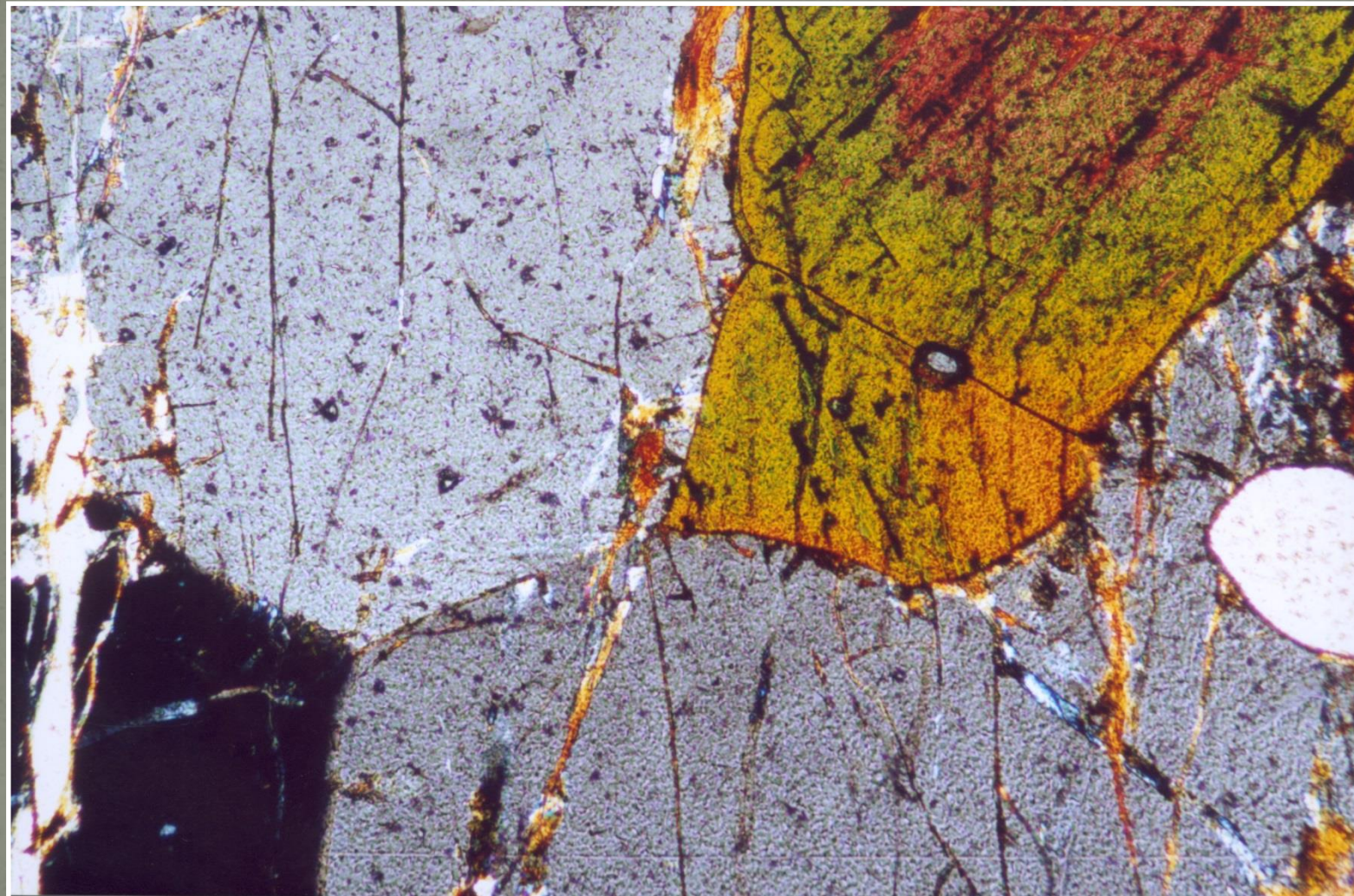
FRANÇOIS FONTAN

Laboratoire de Minéralogie, Université Paul-Sabatier de Toulouse, 39, Allées Jules-Guesde, F-31000 Toulouse, France



Hagendorfite, alluaudite, et hétérosite, Kibingo, Rwanda

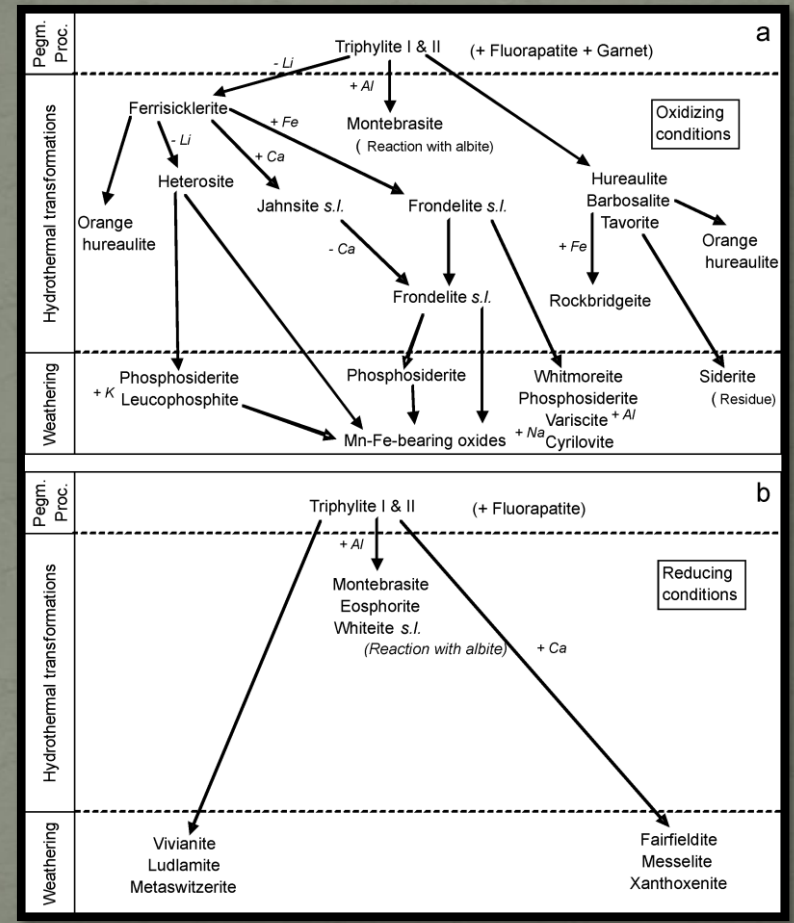
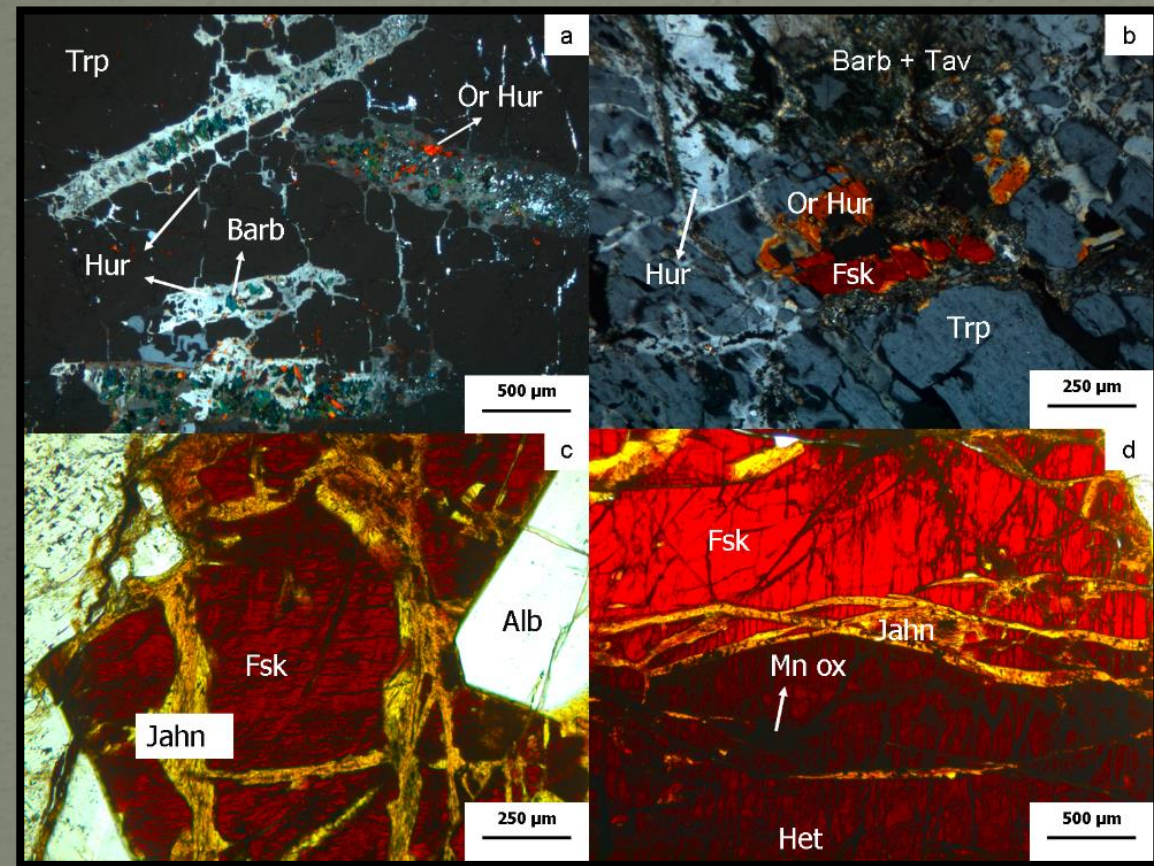
L'association alluaudite + fillowite



Fillowite
 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn})_7(\text{PO}_4)_6$

Alluaudite + fillowite, Kabira, Uganda

Assemblages complexes de Sapucaia (Brésil)



- Elaboration de séquences génétiques précises
- Positionnement des phosphates par rapport aux stades magmatique, hydrothermal, météorique

Expériences de synthèse hydrothermale

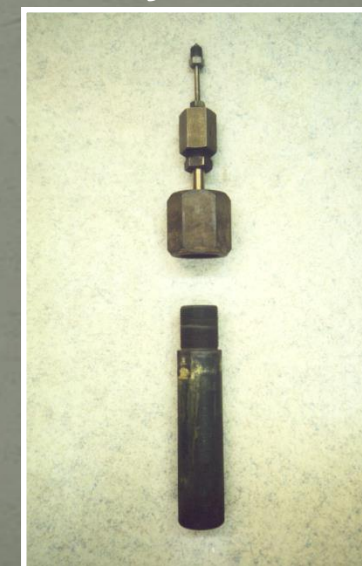


Laboratoire hydrothermal

Tubes en or



Bombe hydrothermale

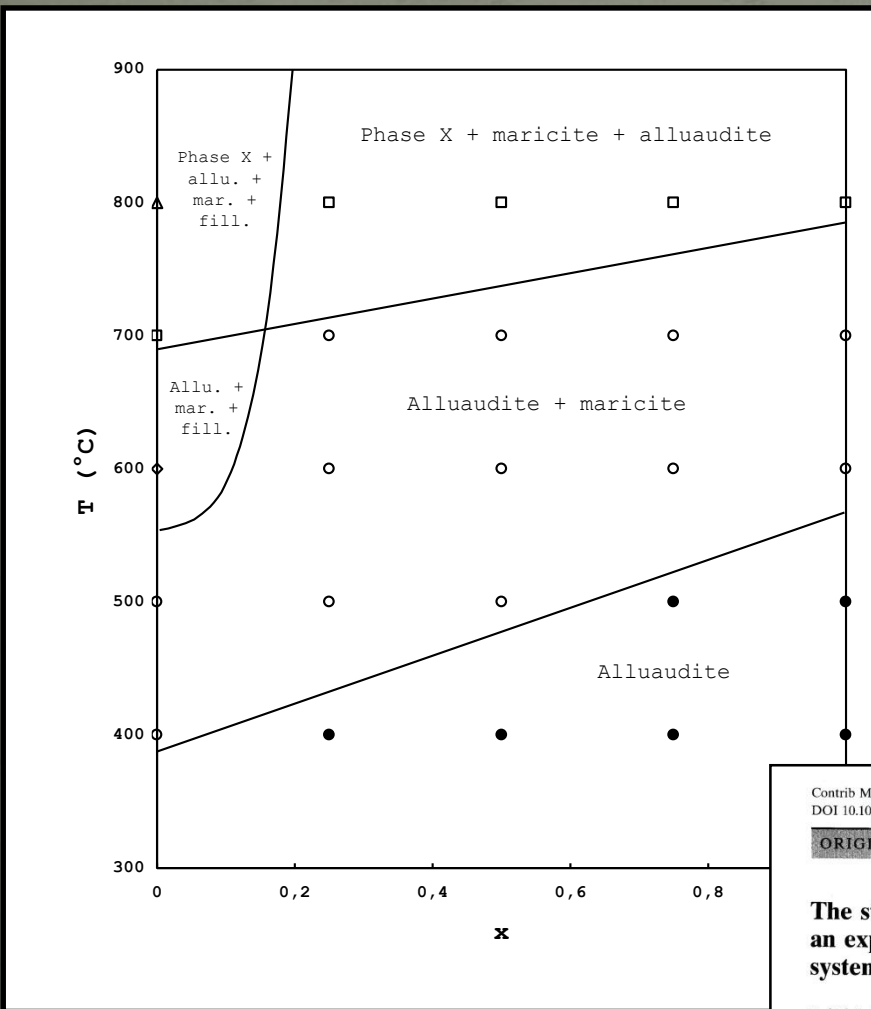
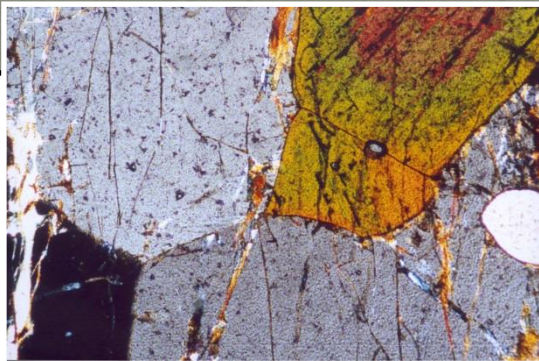


Capsules en or

P = 1 kbar
T = 400-800°C



Stabilité des alluaudites



Contrib Mineral Petrol (2006) 152:399–419
 DOI 10.1007/s00410-006-0115-2

ORIGINAL PAPER

The stability of primary alluaudites in granitic pegmatites: an experimental investigation of the $\text{Na}_2(\text{Mn}_{2-2x}\text{Fe}_{1+2x})(\text{PO}_4)_3$ system

Frédéric Hatert · André-Mathieu Franolet · Walter V. Maresch

- Basse T ⇒ alluaudite
- Haute T ⇒ “Phase X”
- Mn ⇒ fillowite $[\text{NaMn}_4(\text{PO}_4)_3]$

Pas de maricite $[\text{NaFePO}_4]$ dans les pegmatites

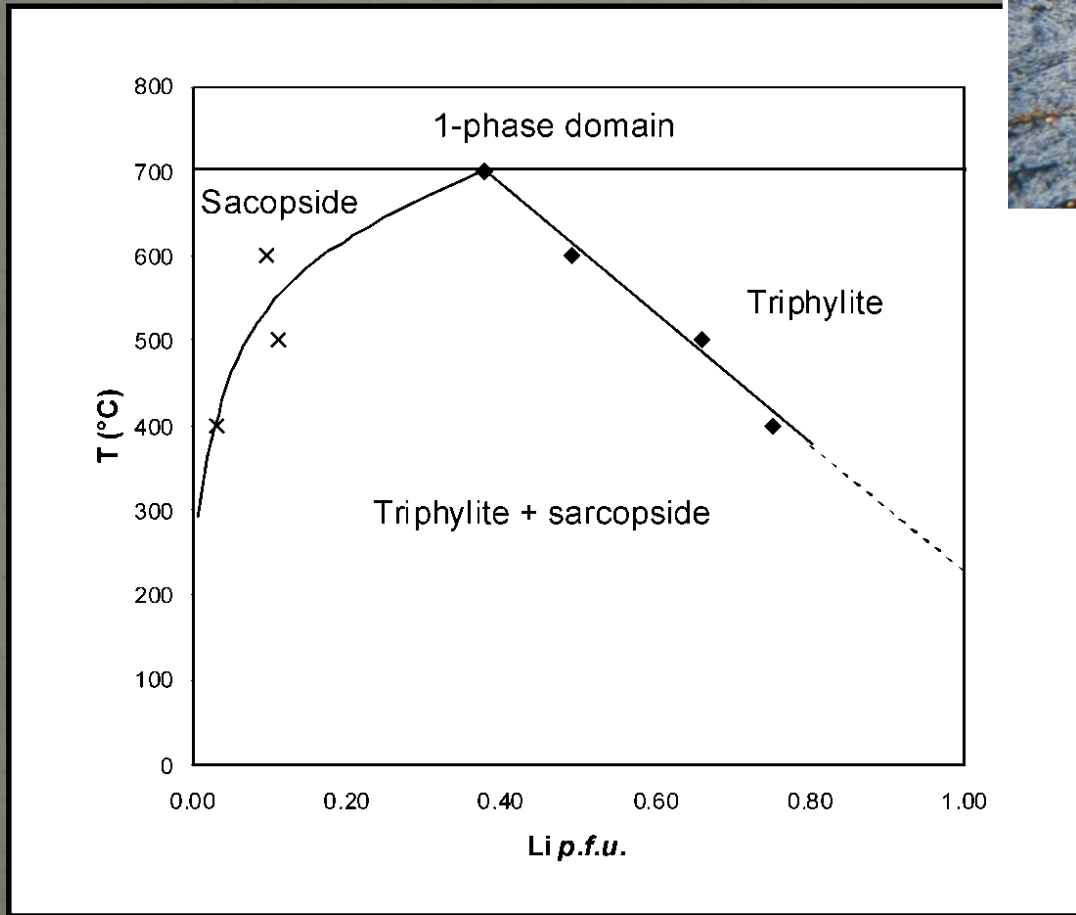
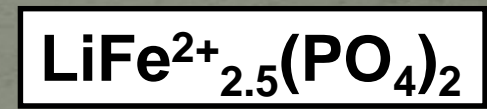
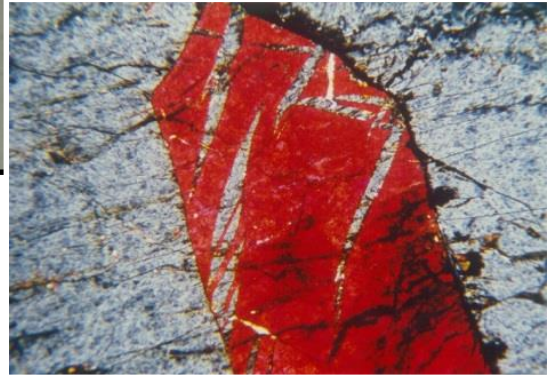


Varulite
 $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
 350-400°C

Hagendorfite
 $\text{Na}_2\text{MnFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
 450-500°C

Ferrohagendorfite
 $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
 550-600°C

Stabilité de l'association triphylite + sarcopside



- Diminution du contenu en Li de 0,72 *a.p.u.f.* (400°C) à 0,48 *a.p.u.f.* (600°C)
- Augmentation du contenu en Li du sarcopside jusque 0,09 *a.p.u.f.* à 600°C
- Domaine monophasé au-dessus de 700°C

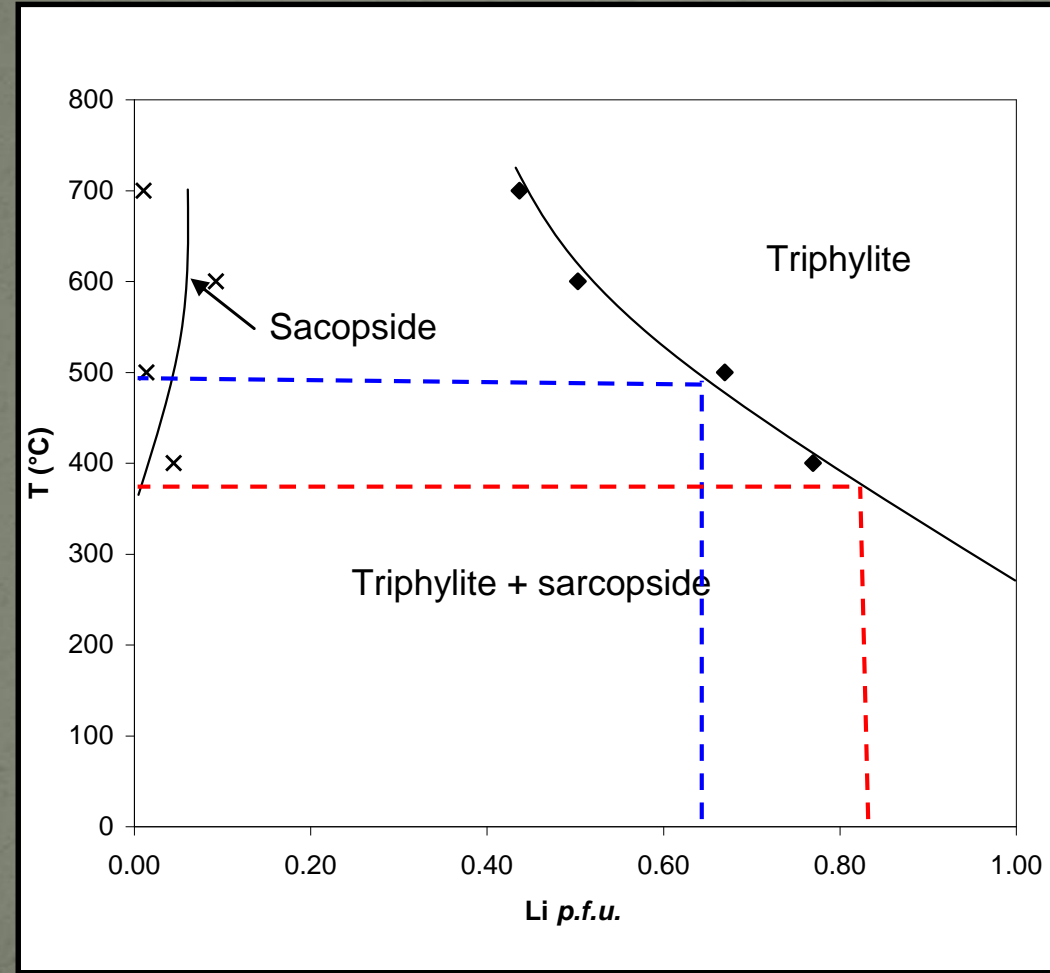


Détermination de la température d'exsolution

Rapport Fe/(Fe+Mn) des triphylites et sarcopsides naturels proche de 0,800



Diagram de phases pour la composition de départ $LiMn_{0,5}Fe^{2+}_2(PO_4)_3$



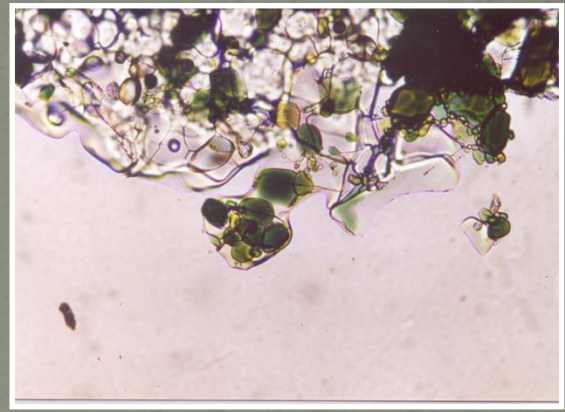
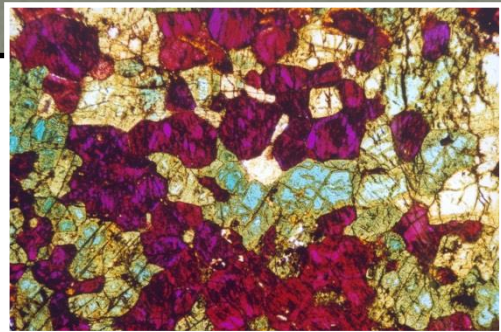
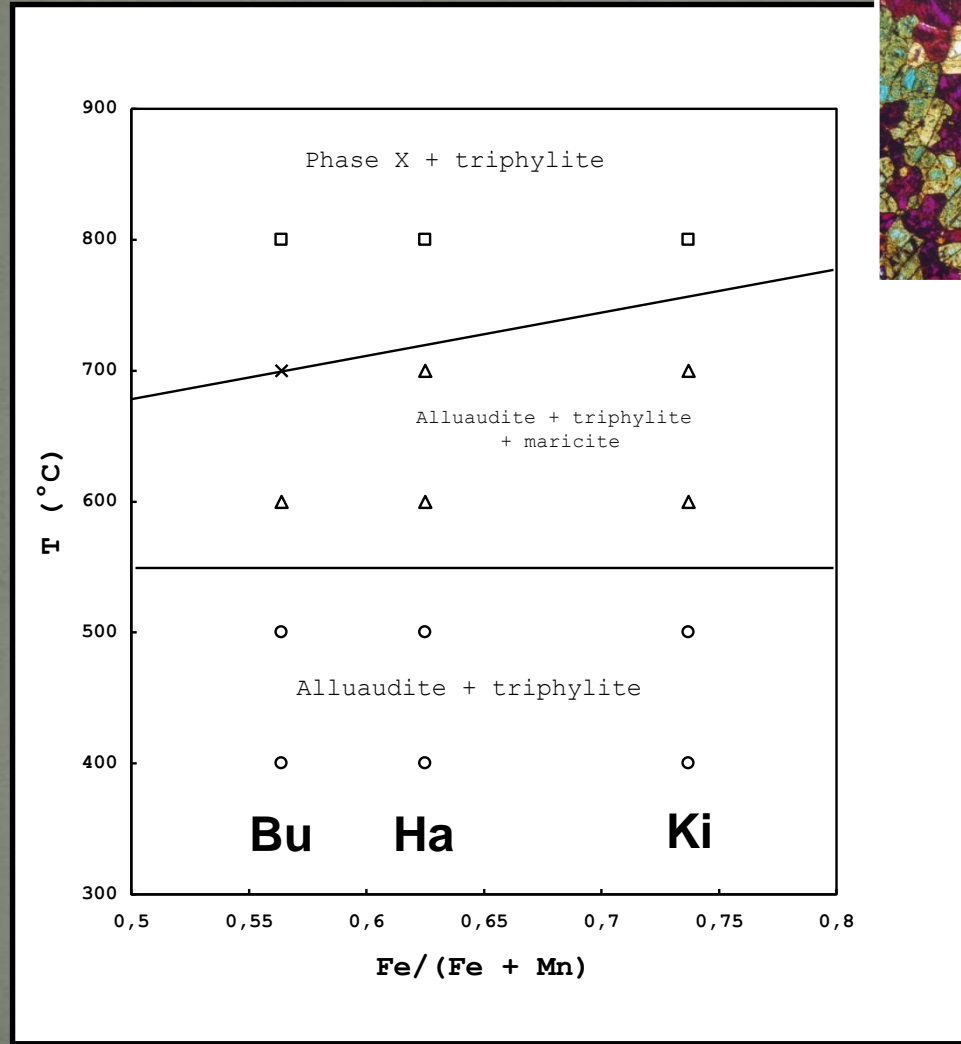
Cañada

35 % sarcopside and 65 % triphylite
T ~ 500°C

Tsoabismund

15 % sarcopside and 85 % triphylite
T ~ 350-400°C

Stabilité de l'association triphylite + alluaudite



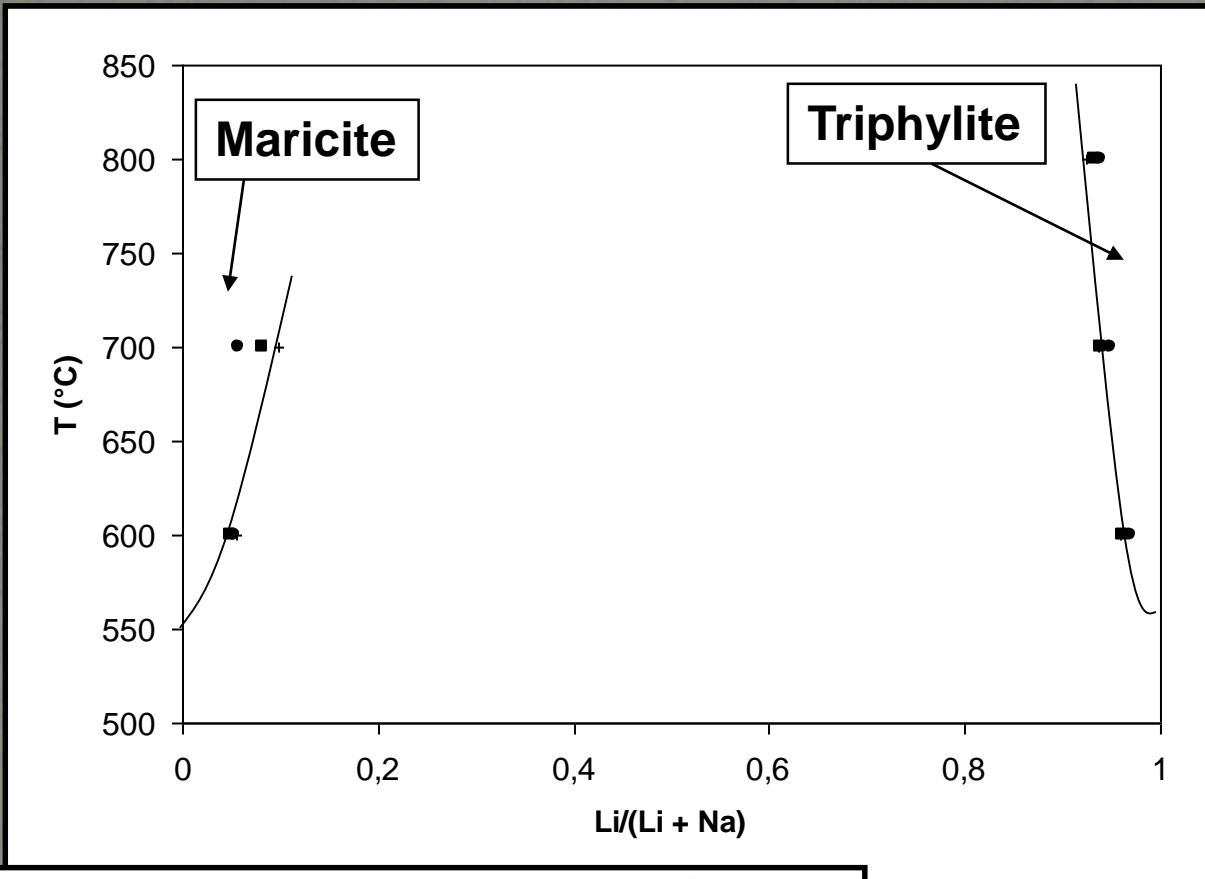
Pas de maricite dans les pegmatites



Association alluaudite + triphylite stable jusqu'à 500-600°C

Bu = Buranga, Rwanda
 Ha = Hagendorf-Süd, Allemagne
 Ki = Kibingo, Rwanda

Le géothermomètre « Na-in-triptylite »



- Dans la triptylite, Na peut atteindre 0,08 *a.p.u.f.* à 800°C
- Dans la maricite, Li peut atteindre 0,10 *a.p.u.f.* à 700°C
- Pas de miscibilité en-dessous de 550°C

Experimental investigation of the alluaudite + triptylite assemblage, and development of the Na-in-triptylite geothermometer: applications to natural pegmatite phosphates

Frederic Hatert · Luisa Ottolini ·
Peter Schmid-Beurmann

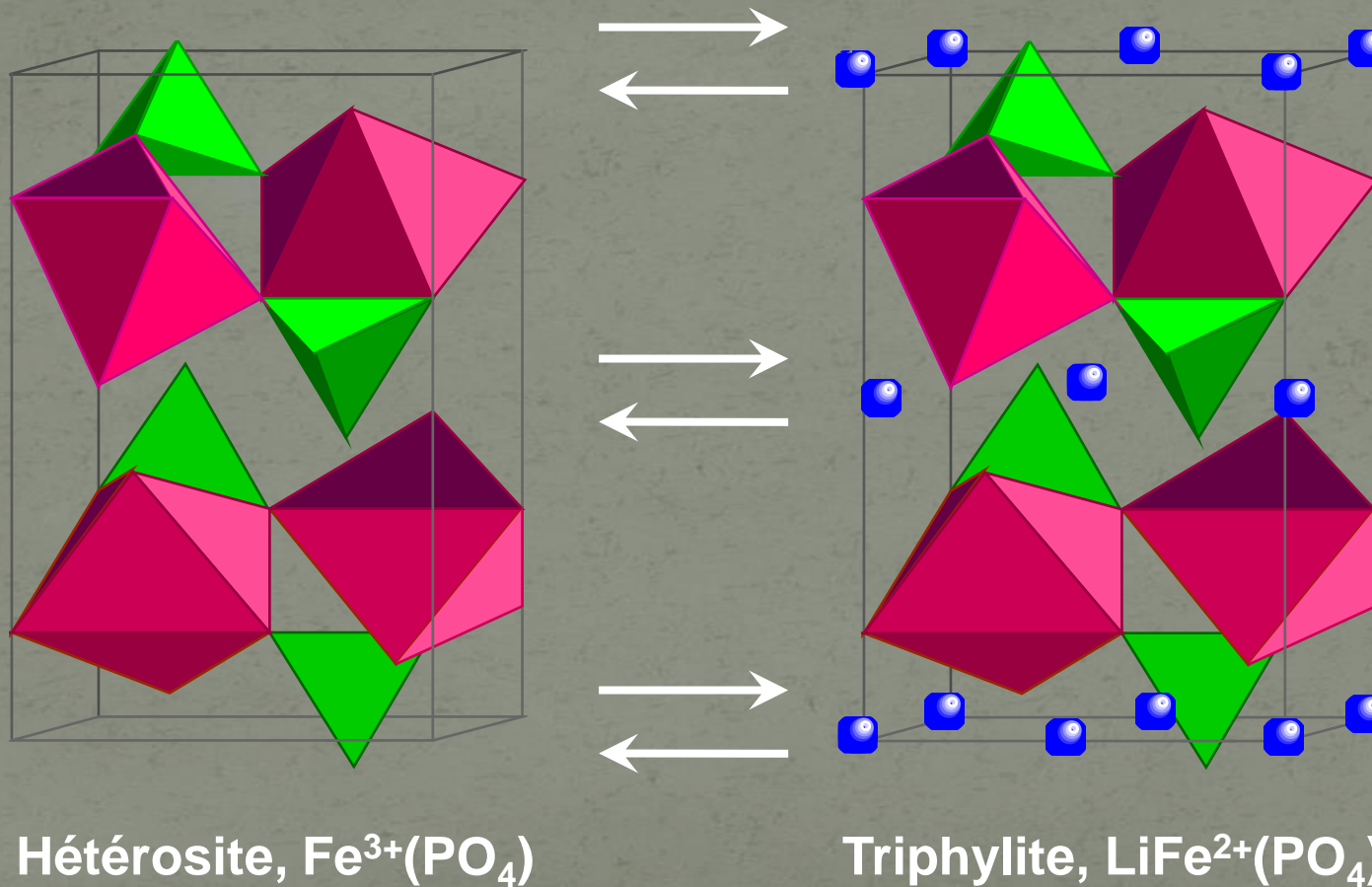
➔ Géothermomètre!

Les batteries Li-ion

	Layered struct.		Spinel	Triphylite
	LiCoO_2	LiNiCoO_2	LiMn_2O_4	LiFePO_4
Capacity (mAh/g)	140-150	170-180	110-120	160-170
Potential (V)	3,9	3,8	4,0	3,4
Resistance to cycling	Poor	Poor	+/-	Good
Exchange speed	Good	Good	Good	Good
Electrode density	Good	+/-	+/-	Poor
Security	+/-	?	Good	Good
Cost of chemicals	High	+/-	Low	Low
Cost of synthesis	Low	High	+/-	Low
Abundance	Low	+/-	High	High
Toxicity	?	?	Low	Very low



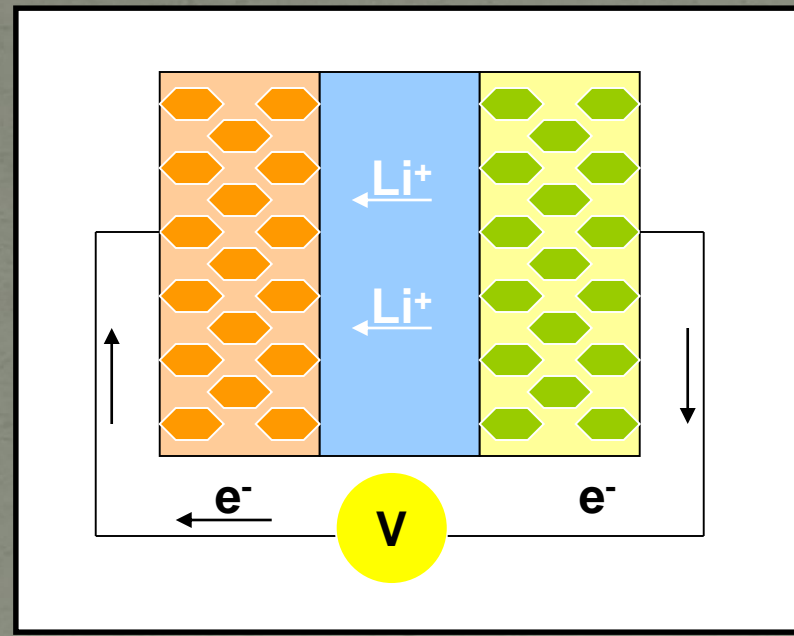
Intercalation – extraction du lithium



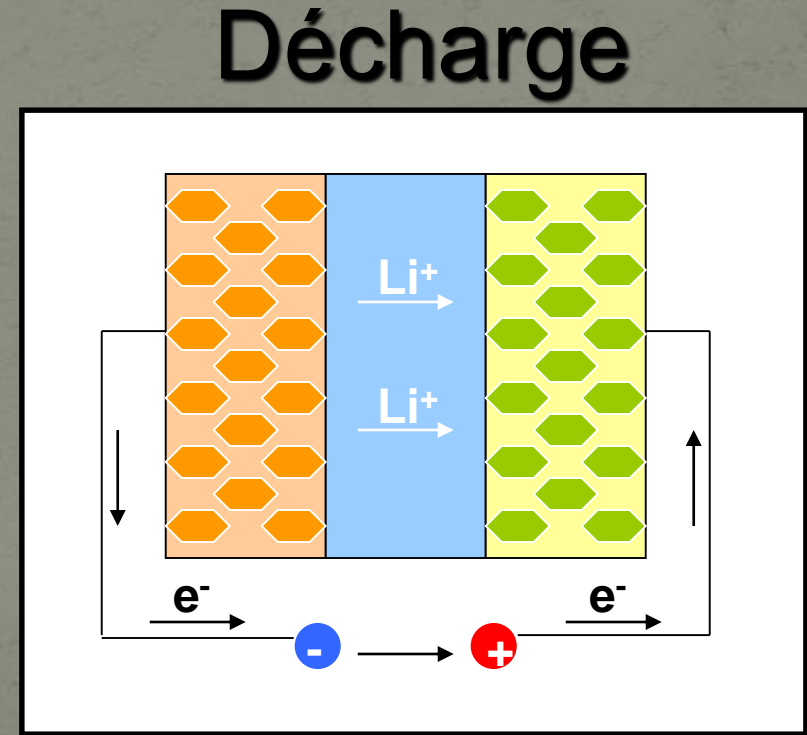
Mécanisme d'oxydation observé dans les pegmatites par Quensel (1937) et Mason (1941)

Principe de fonctionnement d'une batterie

LFP



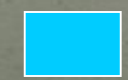
Charge



LiFe²⁺(PO₄)



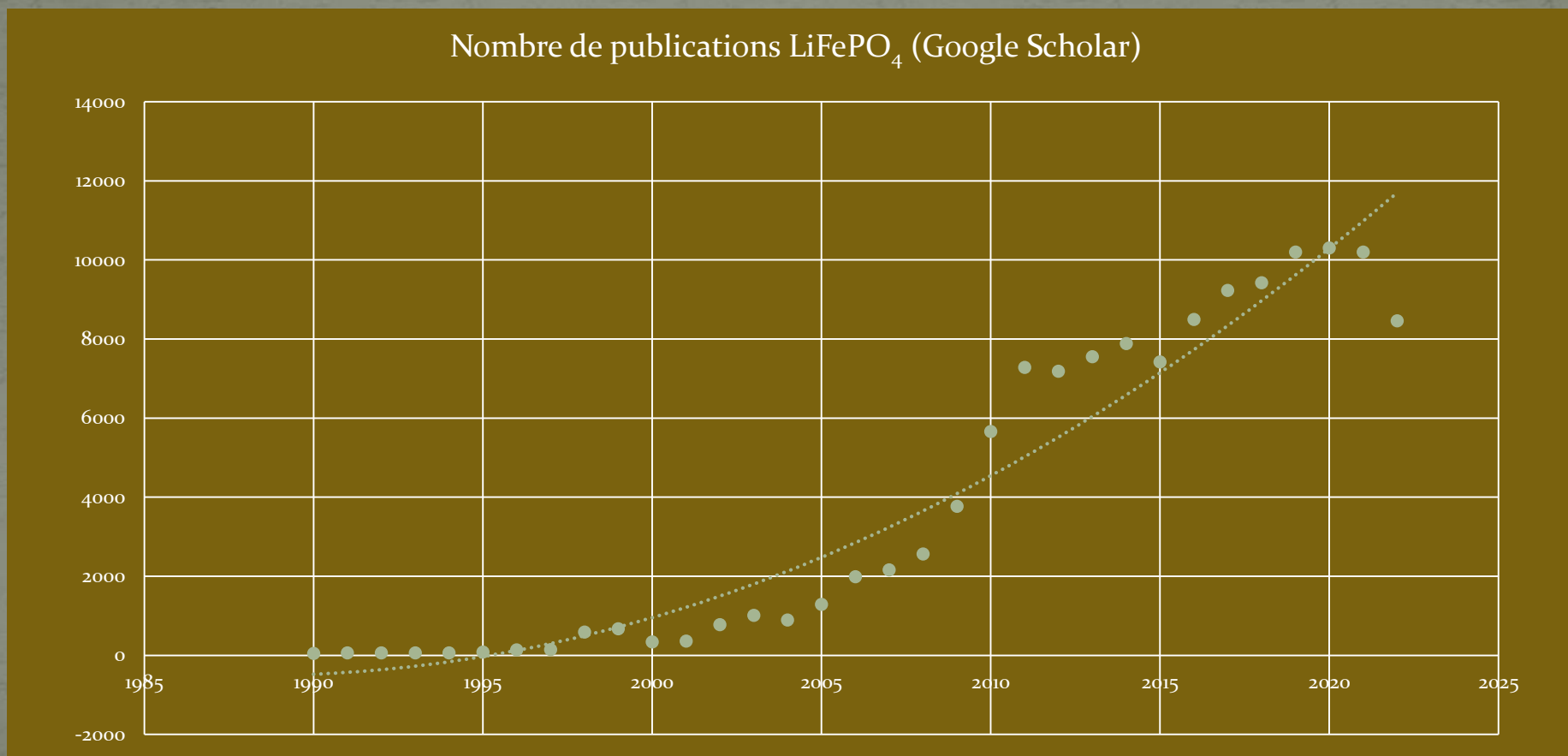
Li métallique



Electrolyte

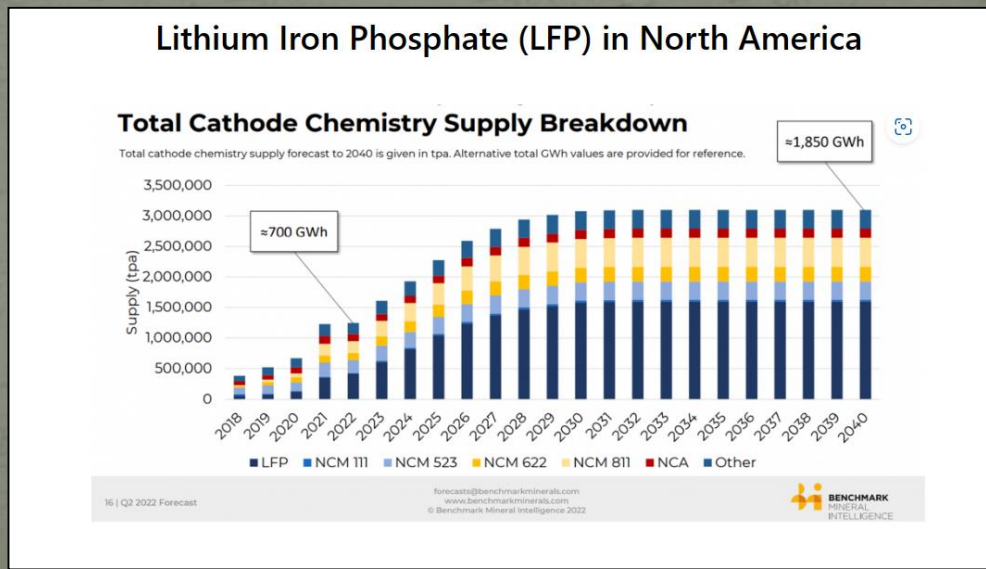
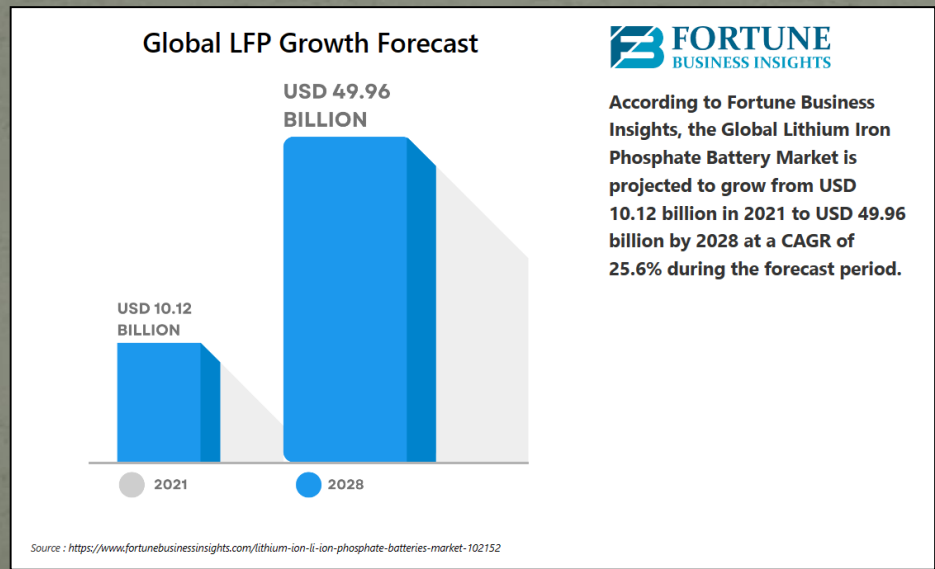
Publications sur $\text{LiFe}^{2+}(\text{PO}_4)$

Propriétés électrochimiques mises en evidence par Padhi *et al.* (1997)



Production des batteries LFP

- Première commercialisation par Phostech Lithium (2001, Québec)
- Majeure partie de la production actuelle en Chine
- Explosion du marché dans les 10 années à venir



Marché des voitures électriques

Rapid Growth in Demand for LFP Batteries for EVs

Major EV manufacturers announce plans to move battery production from other technologies to Lithium iron phosphate



May 9, 2022 – Ford EV Batteries will Switch Over to Lithium Phosphate Soon

TESLA

April 21, 2022 Almost half of all Teslas built in Q1 had the LFP Battery Pack



March 10, 2022
Rivian will Follow Tesla and Change to LFP Battery Technology



Oct 31, 2021
Mercedes-Benz to Launch LFP-Powered BEVs from 2024



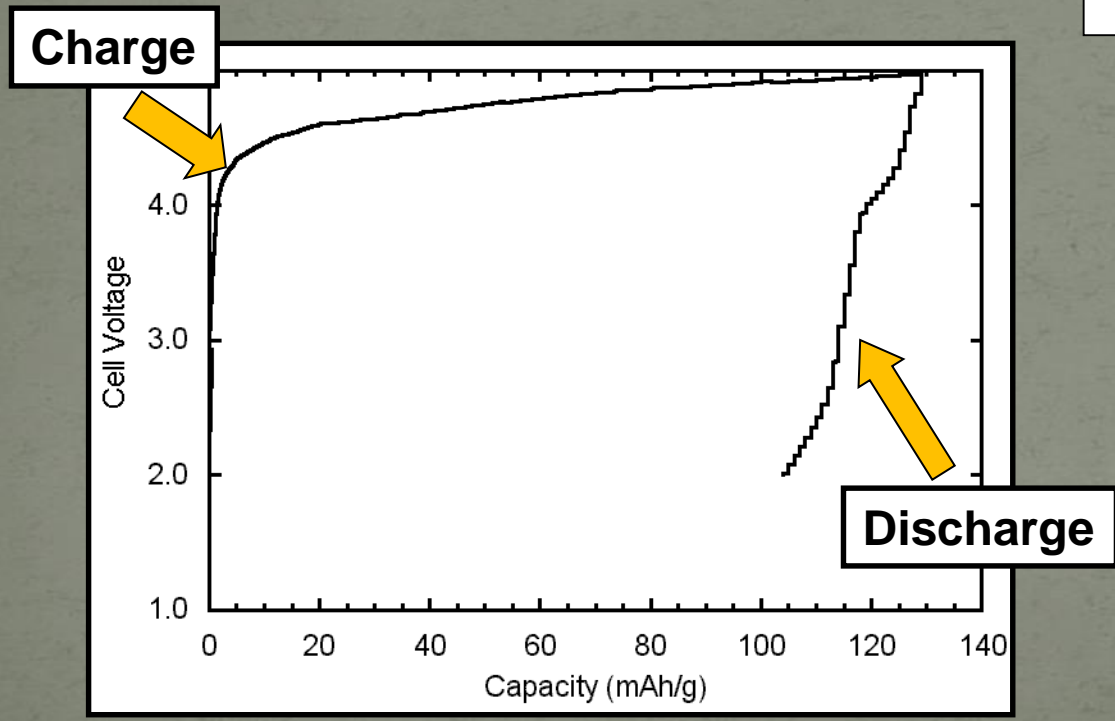
Oct 7, 2021
Hyundai Motor Developing EVs with LFP Battery for Global Market



Aug 3, 2021
Ford, VW, Tesla Lean in to LFP Battery Technology for EVs



Alluaudites comme matériau d'électrode pour les batteries Li- et Na-ion?



Facile solvothermal synthesis of $\text{Na}_{1.5}\square_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$: Electrochemical study as a dual electrode material for lithium-ion batteries

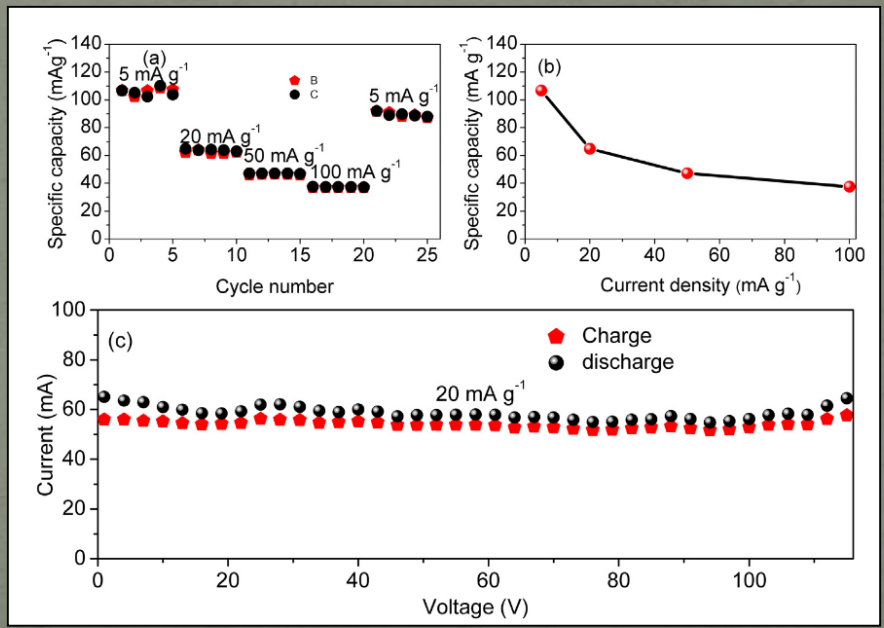
Claude Karegeya^{a,b}, Abdelfattah Mahmoud^{a,*}, Frédéric Hatert^c, Rudi Clouts^a, Bénédicte Vertruyen^a, Pierre Emmanuel Lippens^d, Frédéric Boschini^a

^a GREENMAT, CESAM, Institute of Chemistry B6, University of Liège, 4000 Liège, Belgium

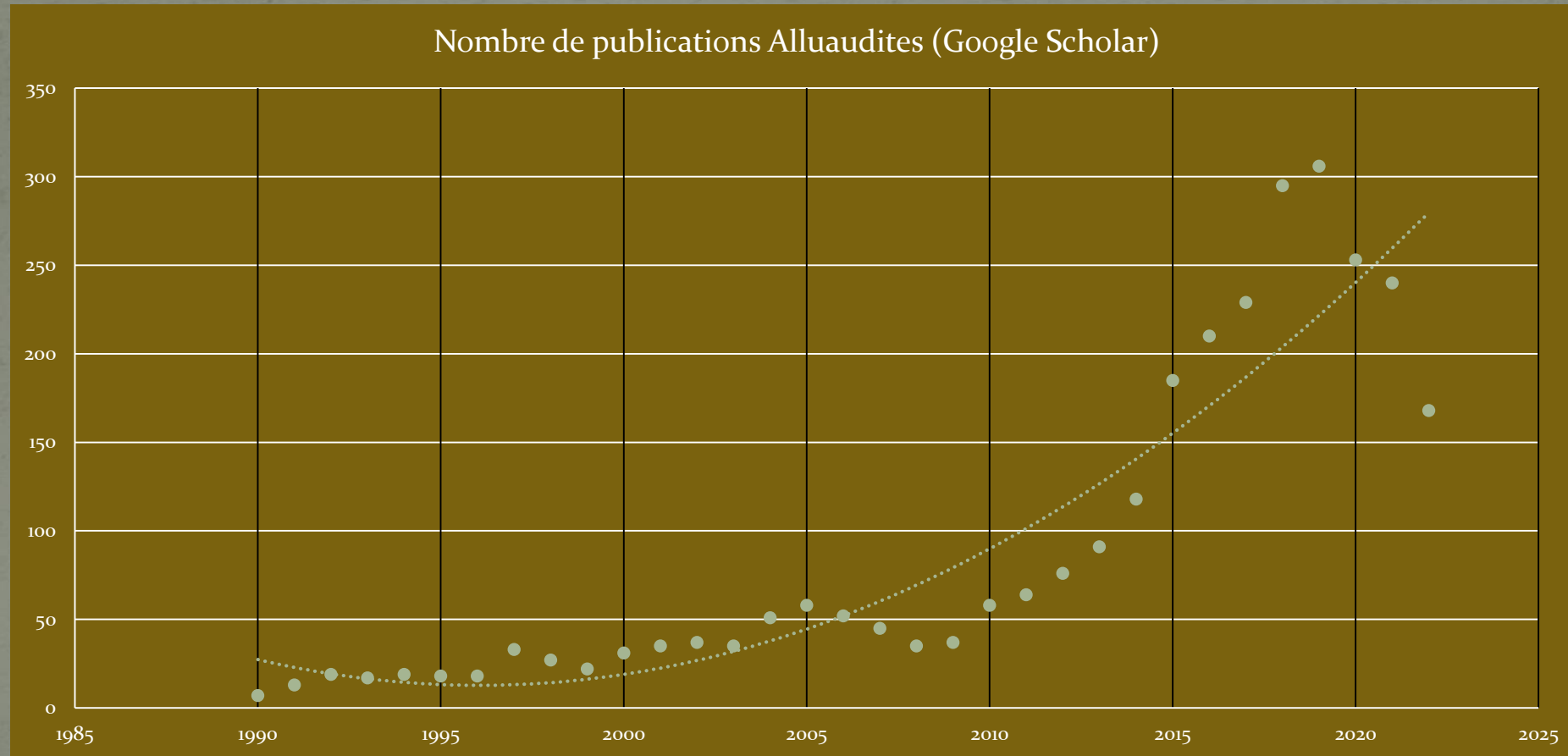
^b Faculty of Sciences, College of Education, University of Rwanda, 5039 Kigali, Rwanda

^c Laboratory of mineralogy B18, University of Liège, 4000 Liège, Belgium

^d Institut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France



Publications sur les alluaudites



Na-ion vs. Li-ion.....

Sodium-based batteries could solve the lithium crunch

These batteries could become a viable, cheaper alternative—but it may take several years.



Francis Scialabba

LITHIUM-ION VS. SODIUM-ION BATTERY: WHICH IS A BETTER ALTERNATIVE?

- Sodium is more than 500 times more abundant than lithium, which is available in a few countries.
- Sodium-ion battery charges faster than lithium-ion variants and have a three times higher lifecycle.
- However, sodium-ion batteries lack of a well-established raw material supply chain and the technology is still in early stages of development.

February 02, 2023 | [Supply Chain Strategy Blogs](#)

- Na beaucoup plus abondant que Li
- Batteries Na-ion se rechargent plus vite
- Meilleure longévité

➔ **Coexistence des deux types de batteries**

Conclusions

- Les phosphates de fer-manganèse jouent un rôle crucial dans l'évolution géochimique des pegmatites granitiques, et sont très sensibles aux variations des conditions physico-chimiques
- L'étude expérimentale des alluaudites et des associations alluaudite + triphylite et triphylite + sarcopside a fourni des outils géothermométriques permettant d'estimer les conditions P/T/fO₂ qui ont régné au sein des pegmatites
- Les phosphates à structures olivine et alluaudite montrent des propriétés électrochimiques exceptionnelles. induites par la mobilité de gros cations au sein de leur structure cristalline. Ces propriétés sont à l'origine de l'utilisation croissante de LiFePO₄ comme matériau de cathode pour les batteries Li-ion.