

### Phosphates de vanadium et anions mixtes : vers de nouveaux matériaux pour batteries

**Résumé** De nouveaux composés de formule  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) ont été étudiés pour application comme matériaux d'électrode positive de batteries K-ion. Leur structure, non triviale du fait de la présence de plusieurs anions ( $F^-$ ,  $O^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ ) a été caractérisée en détail, permettant ainsi de comprendre l'influence de celle-ci sur les propriétés électrochimiques de ces composés. Le plus prometteur d'entre eux est la phase à valence mixte  $KVPO_4F_{0.5}O_{0.5}$ . Un couplage expérience-théorie a permis de révéler les mécanismes redox mis en jeu lors de la charge de la batterie ainsi que d'interpréter les limitations électrochimiques observées.

**Mots-clés** Phosphates de vanadium, anions mixtes, batteries K-ion, mécanismes redox.

**Abstract** Vanadium phosphates and mixed anions: towards new battery materials

New compounds of composition  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) have been reported as positive electrode materials for potassium-ion batteries. Their structure is complex due to the presence of several anions ( $F^-$ ,  $O^{2-}$  and  $PO_4^{3-}$ ) but has been successfully characterized, which allowed to address the relationship with the electrochemical properties. The most promising material among the series is  $KVPO_4F_{0.5}O_{0.5}$ . The redox mechanisms occurring during the charge of the battery were investigated by coupling various experiments and *ab initio* calculations and the electrochemical limitations were elucidated.

**Keywords** Vanadium phosphates, mixed anions, K-ion batteries, redox mechanisms.

### Les batteries à ions potassium : promesses et challenges

Le stockage électrochimique de l'énergie est un enjeu important et la technologie Li-ion est désormais omniprésente dans les domaines de l'électronique portable, de la mobilité et du stockage stationnaire. L'attractivité de ces batteries, du fait de leurs très bonnes performances, fait planer les risques d'approvisionnement en métaux (cobalt, lithium, nickel et cuivre) et graphite [1]. Le cours du lithium a par exemple explosé (+ 500 %) en 2022 à cause des tensions sur la chaîne d'approvisionnement. Ceci a fortement relancé la recherche de technologies alternatives de batteries, notamment sur les batteries Na-ion moins gourmandes en métaux critiques (voir le dossier publié en 2021 dans *L'Actualité Chimique* [2]). Les systèmes au potassium ont été très peu étudiés jusqu'à aujourd'hui, mais ils sont intéressants :

- contrairement au sodium, le potassium forme des composés d'insertion avec le graphite, permettant son utilisation à l'électrode négative ;
- et le potentiel électrochimique du couple  $K^+/K$  dans un solvant à base de carbonates est plus bas de 0,5 V (vs ESH) que celui du couple  $Na^+/Na$ , favorable à une augmentation de la tension, et donc de la densité d'énergie de la batterie [3].

À l'électrode positive, les matériaux d'intérêt sont à ce jour les analogues du bleu de Prusse ( $K_x(Mn,Fe)Fe(CN)_6 \cdot yH_2O$ ) [4] et les phosphates de vanadium, dont la stabilité structurelle et la riche cristalochimie ne sont plus à démontrer [5]. Les travaux présentés ici ont été menés dans le cadre de l'ANR TROPIC visant à développer des batteries K-ion complètes et à évaluer leurs performances vis-à-vis des technologies déjà existantes.

### Le système $KVPO_4F$ - $KVOPO_4$ : structure et électrochimie

Les composés  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$  ont été récemment étudiés en batteries potassium et sont des matériaux prometteurs

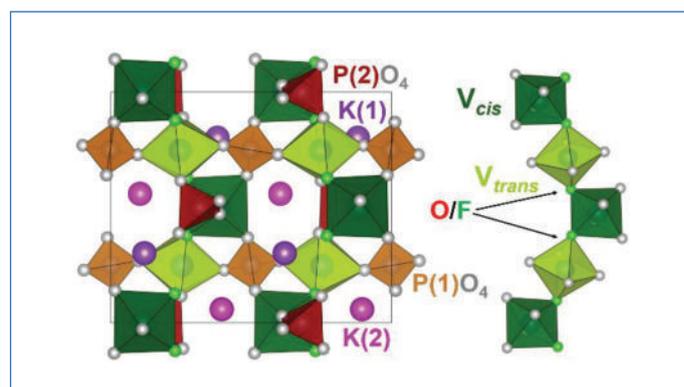


Figure 1 - Structure cristalline du composé  $KVPO_4F$ . Dans le cas du composé  $KVOPO_4$ , les ions fluor (en vert) sont remplacés par des atomes d'oxygène.

[6-7]. Leur potentiel supérieur à 4 V vs  $K^+/K$  et l'échange théorique d'un ion  $K^+$  par V, correspondant à une capacité spécifique de  $131 \text{ mAh g}^{-1}$ , rendent leur densité d'énergie équivalente à celle de  $LiFePO_4$  vs  $Li^+/Li$  ( $570 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), un matériau déjà largement commercialisé en batteries Li-ion.

Ces composés cristallisent tous deux dans la structure de type  $KTiOPO_4$  ( $Pna2_1$ ) schématisée en figure 1. Les ions vanadium occupent deux sites cristallographiques octaédriques distincts partageant des sommets, alternant de façon régulière les configurations *cis* et *trans*, et formant ainsi des chaînes infinies connectées entre elles par les tétraèdres  $PO_4$ . Malgré cette homéotypie entre  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$ , les environnements locaux du vanadium sont très différents dans les deux composés :

- Dans  $KVPO_4F$ , le vanadium est à l'état d'oxydation +3 ( $d^2$ ) et en coordinence  $VO_4F_2$ , favorisant des liaisons très ioniques. Les octaèdres sont proches d'une symétrie  $O_h$  régulière avec des distances V-O/F de 2,01 Å en moyenne.  $KVPO_4F$  présente une couleur vert pâle.

- Dans  $KVOPO_4$ , le vanadium 4+ ( $d^1$ ) forme une liaison très courte avec l'un des atomes d'oxygène (1,65 Å), ce qui a pour

## Encadré

### La spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption X est une technique de caractérisation chimique et structurale locale. Le seuil K d'un métal 3d correspond à l'excitation d'un électron de cœur 1s vers les niveaux 4p inoccupés, ce qui est une transition autorisée ( $\Delta l = 1$ ) et donc intense. La position du seuil dépend du degré d'oxydation d'un métal M ainsi que de la ionocovalence des liaisons chimiques dans lesquelles il est engagé. C'est principalement la baisse de l'écrantage électronique de la charge nucléaire qui est responsable d'un décalage du seuil à plus haute énergie (de l'ordre de quelques électronvolts) lors de la hausse du degré d'oxydation. Le pré-seuil correspond à une transition des états 1s vers les niveaux 3d inoccupés et est de faible intensité car ne respectant pas les règles de sélection. Dans le cas d'un environnement chimique distordu et non centrosymétrique, le mélange des orbitales 3d et 4p du métal rend cette transition autorisée, un pré-seuil intense est alors observé. Enfin, à haute énergie (50-1 000 eV après le seuil), des oscillations formant la « structure fine » du spectre et provenant d'interférences constructives et destructives des photo-électrons apportent une information structurale sur le voisinage (1,5-5 Å) de l'absorbeur.

effet de fortement distordre l'octaèdre, maintenant de symétrie  $C_{4v}$ . De par sa courte distance et le fort recouvrement  $\pi$  en résultant, cette liaison vanadyle (V=O) est très covalente. Dans ce cas, la dégénérescence des niveaux  $t_{2g}$  est levée et seule l'orbitale  $d_{xy}$  du plan basal est occupée. Le composé apparaît alors de couleur brune.

Il a été récemment montré que ces phases peuvent être partiellement substituées pour former toute une série de matériaux de composition nominale  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ). Ces matériaux peuvent être synthétisés par voie céramique à 650 °C, sous atmosphère d'argon, en mélangeant  $KF$ ,  $K_2CO_3$  selon la stœchiométrie souhaitée, puis en ajoutant  $V^{3+}PO_4$  et  $V^{5+}OPO_4$ , de sorte à ajuster le degré d'oxydation moyen du vanadium. La présence des deux anions de charges différentes  $O^{2-}$  et  $F^-$  entraîne une valence mixte ( $V^{3+/4+}$ ) pour le vanadium. Fluor et oxygène étant indiscernables par diffraction, l'utilisation de sondes locales (spectroscopies) est nécessaire pour caractériser la structure de ces matériaux. L'affinement de la structure fine des spectres d'absorption X (voir encadré) a montré d'une part que la moitié des ions vanadium de  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  sont dans des sites distordus présentant une liaison V=O, l'autre moitié étant en coordination symétrique. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du  $^{31}P$  a révélé d'autre part pour  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  des environnements chimiques du phosphore différents de ceux des phases parentes  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$  et confirmé ainsi l'absence de ségrégation même à l'échelle locale. Ces matériaux présentent donc un désordre anionique sur le site pontant des chaînes d'octaèdres. En d'autres termes, nous avons démontré l'existence d'une solution solide  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  entre les deux composés extrêmes  $KVPO_4F$  ( $y = 0$ ) et  $KVOPO_4$  ( $y = 1$ ).

Les courbes électrochimiques de ces matériaux (figure 2) montrent dans tous les cas une activité électrochimique à très haut potentiel (entre 4 et 5 V vs  $K^+/K$ ) et plutôt réversible. Comparons les matériaux un à un :  $KVPO_4F$  présente une courbe en escalier avec une capacité réversible élevée (105 mAh  $g^{-1}$ ), mais également une forte perte de capacité entre la charge et la décharge, limitant ainsi l'efficacité coulombique. Pour  $KVOPO_4$ , la courbe comporte deux

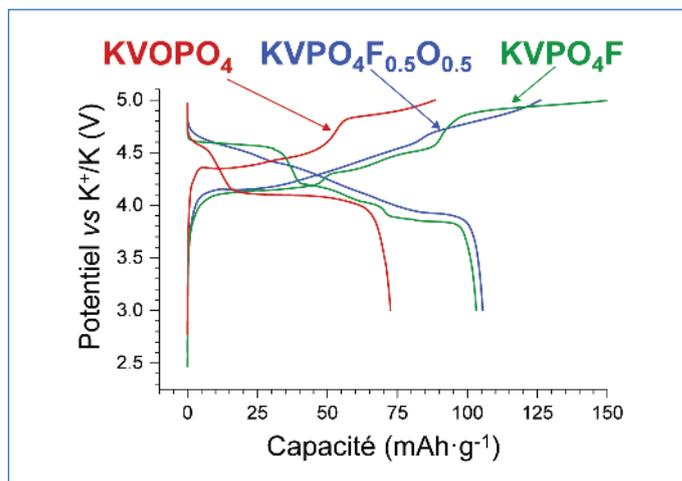


Figure 2 - Premier cycle galvanostatique (charge et décharge) pour les différents composés  $KVPO_4F_{1-y}O_y$  ( $y = 0, 0,5, 1$ ) en cellule K métal.

plateaux, mais seulement 65 mAh  $g^{-1}$  sont accessibles dans la gamme de potentiels utilisée. On notera cependant que la capacité irréversible est plus faible (15 mAh  $g^{-1}$  pour  $KVOPO_4$  contre 45 mAh  $g^{-1}$  pour  $KVPO_4F$ ). On pourrait se dire qu'une capacité élevée n'est atteignable qu'au prix d'une faible efficacité coulombique. Cependant,  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$  présente une capacité aussi élevée que  $KVPO_4F$ , une bien plus faible capacité irréversible, ainsi qu'une courbe électrochimique « lisse », favorable du point de vue de l'application car permettant une estimation aisée de l'état de charge de la batterie. Cette courbe sans plateau indique qu'une seule phase est présente au cours de la charge (seule sa composition en potassium varie continûment) et nous pouvons l'interpréter comme étant due au désordre statistique anionique qui rompt la périodicité localement et empêche ainsi la formation d'ordres de charges et  $K^+$ -lacunes à longue distance. Ce composé, non optimisé en termes de taille de particules par exemple, présente des propriétés très intéressantes, atteignant une densité d'énergie de 450 Wh  $kg^{-1}$  [8].

### Mécanismes redox

La désintercalation des ions alcalins d'un matériau d'électrode positive est le plus souvent compensée par l'oxydation d'un métal de transition. Ici les couples redox « attendus » sont  $V^{4+/3+}$  pour  $KVPO_4F$  et  $V^{5+/4+}=O$  pour  $KVOPO_4$ . Pour  $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ , ces deux couples peuvent également assurer la compensation des charges, mais l'ordre (s'il y en a un) dans lequel ils interviennent n'est pas trivial. En effet, même s'il semble intuitif que le couple  $V^{3+/4+}$  soit activé avant le couple  $V^{5+/4+}=O$  au sein d'un même composé, le contraire a été démontré pour  $LiVPO_4F_{0,45}O_{0,55}$  et  $Na_3V_2(PO_4)_2F_2O$  [9-10]. Cela s'explique par la covalence très forte de la liaison V=O qui abaisse le potentiel électrochimique du couple formel  $V^{5+/4+}$  en dessous de celui du couple  $V^{4+/3+}$  correspondant aux environnements de nature plus ionique. La spectroscopie d'absorption X au seuil K du vanadium réalisée en condition *operando* est la technique de choix pour étudier ces phénomènes.

### Ordre $V^{4+/3+}$ et $V^{5+/4+}=O$

Les expériences menées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière ROCK ont confirmé le mécanisme précédemment mentionné pour  $KVPO_4F$  et  $KVOPO_4$ . Dans le cas de

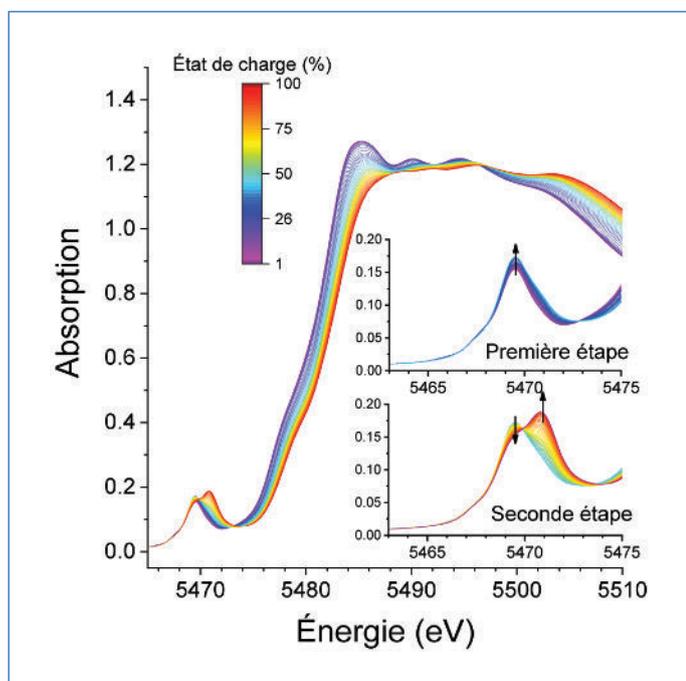


Figure 3 - Spectres d'absorption X au seuil K du vanadium lors de la charge du composé  $\text{KVPO}_4\text{F}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ .

$\text{KVPO}_4\text{F}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ , les changements observés sont un peu plus complexes. Le seuil K du vanadium se décale à plus haute énergie lors de la charge de la batterie (figure 3), ce qui correspond bien à une oxydation.

En regardant plus précisément le pré-seuil, nous pouvons observer une évolution en deux étapes distinctes : d'abord une faible augmentation de l'absorption à 5469 eV, puis une faible diminution de celle-ci en faveur d'une absorption intense à 5471 eV. En utilisant d'autres phosphates de vanadium comme composés de référence, cela s'interprète alors comme l'oxydation séquentielle du couple  $\text{V}^{4+/3+}$  puis  $\text{V}^{5+/4+}=\text{O}$  ; un ordre qui semble intuitif mais qui est contraire à ce qui a été observé pour d'autres phosphates oxyfluorures de vanadium. Ce comportement peut être attribué à la différence de topologie de la chaîne d'octaèdres du vanadium : en effet dans la structure  $\text{KTiOPO}_4$ , l'enchaînement *cis-trans* réduit considérablement les distances V-V dans la phase  $\text{V}^{4+}=\text{O}$ , affectant ainsi le potentiel électrochimique.

### Ordre $\text{V}_{cis}$ et $\text{V}_{trans}$

L'existence de deux sites cristallographiques distincts pour le vanadium dans  $\text{KVPO}_4\text{F}$ , avec des configurations anioniques différentes ( $\text{VO}_4\text{F}_2$  *cis* et *trans*), pourrait induire un potentiel d'oxydation du vanadium légèrement différent selon le site du vanadium et son environnement anionique. Cette information étant inaccessible par spectroscopie d'absorption X (car seul l'environnement moyen du vanadium peut être décrit), des calculs *ab initio* de structure électronique ont été menés et suggèrent que le niveau de Fermi se situe en haut d'une bande ayant un fort caractère  $\text{V}_{cis}$  3d, tandis que les états  $\text{V}_{trans}$  3d se situent à une énergie environ 1 eV plus basse. Dans un modèle de bandes rigides, cela suggère que  $\text{V}_{cis}$  s'oxyde de  $\text{V}^{3+}$  à  $\text{V}^{4+}$  sur le domaine de composition  $\text{K}_{1-0,5}\text{VPO}_4\text{F}$ , tandis que  $\text{V}_{trans}$  prend le relais sur le domaine de composition  $\text{K}_{0,5-0}\text{VPO}_4\text{F}$ . Les calculs des structures électroniques des composés partiellement ( $\text{K}_{0,5}\text{VPO}_4\text{F}$ ) et totalement ( $\text{K}_0\text{VPO}_4\text{F}$ ) désintercalés sont en accord avec cette hypothèse. Pour vérifier celle-ci, une

expérience complémentaire de diffraction des rayons X *ex situ* a été effectuée sur un échantillon désintercalé électrochimiquement jusqu'à la composition  $\text{K}_{0,5}\text{VPO}_4\text{F}$ . La structure cristalline de ce composé est proche de celle de la structure initiale, à cela près que le site K(1) est désormais inoccupé et que le site  $\text{V}_{cis}$  affiche une contraction des distances V-O/F, l'amplitude de celle-ci étant en accord avec les distances interatomiques attendues pour un ion  $\text{V}^{4+}$ . Le même mécanisme est également observé pour  $\text{KVOPO}_4$ , ce qui suggère que la force motrice de cet ordre *cis/trans* n'est pas l'environnement anionique (pas d'anions mixtes dans  $\text{KVOPO}_4$ ) mais plutôt le potentiel coulombien ressenti par les ions vanadium.

### Mécanisme pour $\text{KVPO}_4\text{F}_{0,5}\text{O}_{0,5}$

Établir le mécanisme redox complet pour les phases partiellement substituées est compliqué en raison du désordre anionique qui démultiplie le nombre d'environnements locaux. Cependant, en combinant astucieusement les différents résultats précédemment explicités, il est possible de proposer un mécanisme complet. En effet, nous venons de voir d'une part que les ions  $\text{V}^{3+}$  s'oxydent préférentiellement aux ions  $\text{V}^{4+}=\text{O}$ , et d'autre part que pour les phases totalement fluorées et oxygénées  $\text{V}_{cis}$  est systématiquement oxydé avant  $\text{V}_{trans}$ . Ce double mécanisme séquentiel est représenté en fonction du taux de potassium et du degré d'oxydation moyen sur la frise de la figure 4. Rappelons enfin que l'électronégativité du fluor (3,98) est plus élevée que celle de l'oxygène (3,44), et donc qu'un ion vanadium dans un environnement riche en fluor devrait s'oxyder à plus haut potentiel que dans un environnement riche en oxygène.

Il est alors possible de classer les huit environnements chimiques du vanadium dans  $\text{KVPO}_4\text{F}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  selon l'ordre attendu de leur oxydation (figure 4). Bien sûr, ce modèle n'est pas à interpréter de manière rigide ; il s'agit plutôt d'une représentation des environnements locaux les plus susceptibles de s'oxyder à un taux de potassium donné. Ce mécanisme vient aussi renforcer l'interprétation de la forme de la courbe électrochimique : nous avons mentionné que l'absence de plateaux est due au désordre qui empêche la création d'ordres  $\text{K}^+$ -lacunes ; nous pouvons rajouter que la pente constante peut s'interpréter comme un continuum d'états électroniques V 3d dont l'énergie est fonction du site et de la configuration anionique considérée [11].

### Réactivité à haut potentiel et autodécharge

Malgré leur capacité théorique de  $131 \text{ mAh g}^{-1}$  correspondant à la désinsertion d'un ion  $\text{K}^+$  par unité formulaire, les matériaux  $\text{KVPO}_4\text{F}$  et  $\text{KVPO}_4\text{F}_{0,5}\text{O}_{0,5}$  sont limités à  $105 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $0,8 \text{ K}^+$ ) comme le montre la figure 5, ce qui abaisse leur densité d'énergie de 25 %. Bien que la formation de la structure dépotassée  $\text{K}_0\text{VPO}_4\text{F}$  n'ait pu être réalisée électrochimiquement, il est possible d'y parvenir par voie chimique en utilisant un oxydant fort tel que  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ . Pour cela, on disperse la poudre de  $\text{KVPO}_4\text{F}$  dans de l'acétonitrile anhydre, puis l'on ajoute au goutte à goutte une solution de  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  0,1 M dans de l'acétonitrile, le tout à l'abri de l'air et de l'humidité. Le produit de désintercalation est ensuite récupéré par filtration et est malheureusement contaminé par  $\text{KBF}_4$ . Le composé  $\text{VPO}_4\text{F}$  alors obtenu garde la même topologie que le matériau de départ, et des ions  $\text{K}^+$  peuvent à nouveau être intercalés électrochimiquement.

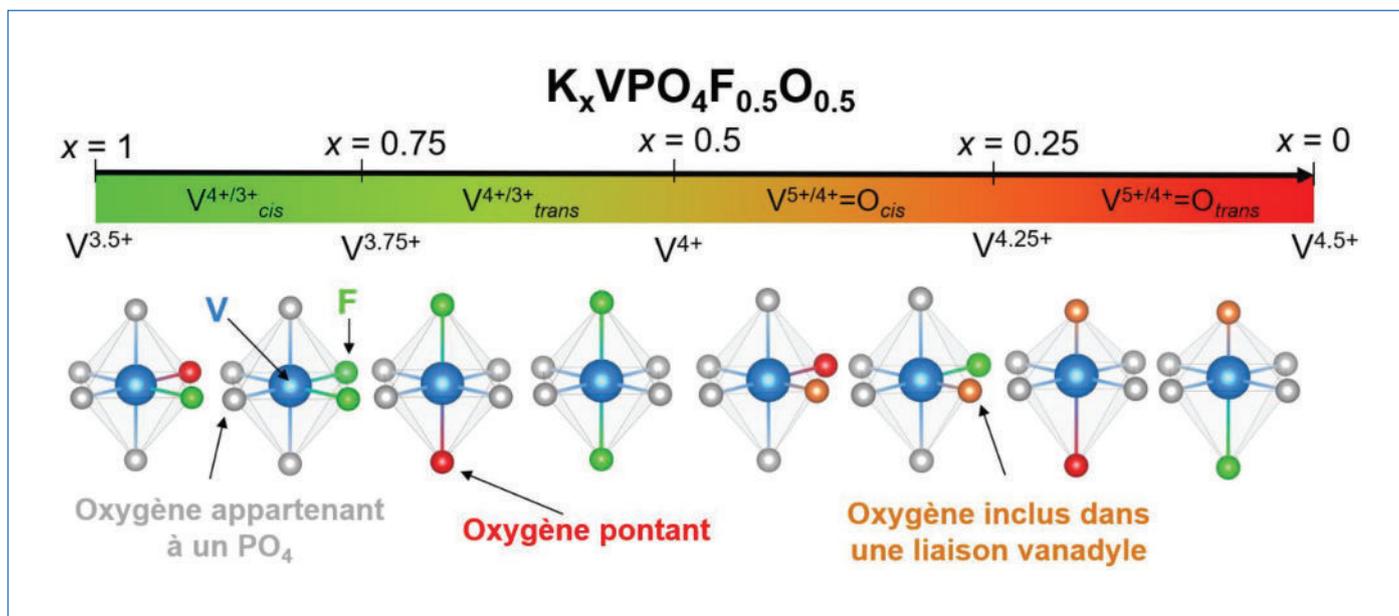


Figure 4 - Schéma réactionnel proposé pour la phase  $KVPO_4F_{0.5}O_{0.5}$  lors de la désintercalation du potassium.

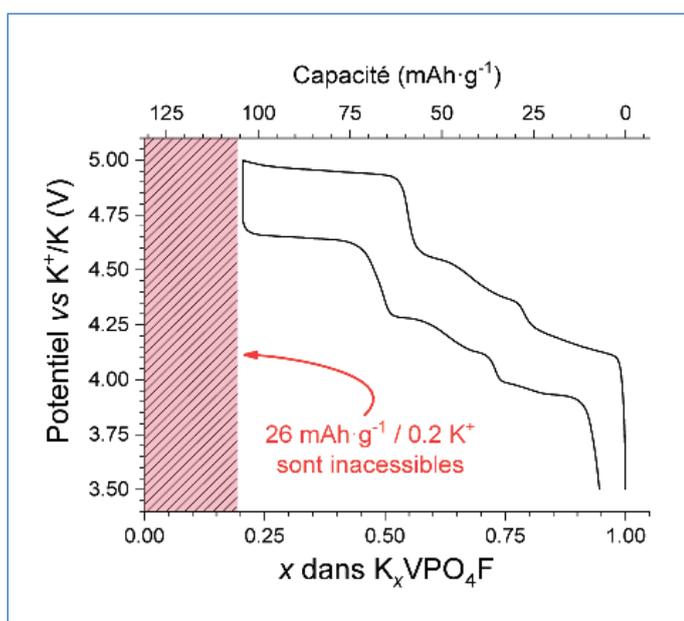


Figure 5 - Courbe galvanostatique de  $KVPO_4F$  au second cycle, montrant que la capacité théorique ( $131 \text{ mAh g}^{-1}$ ) n'est pas atteinte.

Nous pouvons donc conclure que la limitation de la capacité n'est pas due à une limitation structurale : s'agit-il d'un problème de réactivité ? En effet, quelques simples expériences d'exposition du composé  $VPO_4F$  au solvant utilisé (mélange équimolaire de carbonates d'éthylène et de diéthylène) ou à l'électrolyte (mélange précédent auquel  $0,8 \text{ M KPF}_6$  est dissous) montrent, par diffraction des rayons X, qu'il n'y a aucun signe de réactivité dans le premier cas et par contre une sensible évolution du volume de la maille cristallographique dans le second cas, en bon accord avec une réduction de  $V^{4+}$  à un état de valence moyen  $V^{3,5+}$ . Cette réactivité peut s'expliquer simplement par une réaction redox entre le composé désintercalé, très oxydant, et l'électrolyte, dont la stabilité à haut potentiel est limitée. Ainsi la décomposition (par oxydation) partielle de l'électrolyte s'accompagne de la réduction du vanadium, laquelle est compensée par l'insertion

d'ions  $K^+$  de l'électrolyte afin que l'électroneutralité soit maintenue. Une telle réaction parasite doit donc se produire dans la batterie dès que le taux de potassium est inférieur à  $0,5$ , ce qui correspond à un potentiel supérieur à  $4,5 \text{ V}$ . Il en résulte une compétition cinétique en fin de charge : le courant appliqué tend à désinsérer les ions  $K^+$  résiduels, tandis que les réactions parasites sont la force motrice d'une réinsertion spontanée. En fin de charge, l'équilibre cinétique entre ces deux réactions rend impossible l'extraction de plus de  $0,8 K^+$ . De plus, il a été observé que la décharge d'une batterie après stockage pendant dix jours à l'état chargé conduit à une capacité de seulement  $65 \text{ mAh g}^{-1}$  (soit  $0,5 K^+$ ). Ce temps de stockage a donc permis à la réaction d'auto-décharge de se produire jusqu'à l'équilibre thermodynamique autour de  $4,5 \text{ V}$  [12].

### Encore quelques défis

Malgré leur densité d'énergie élevée, ces matériaux sont limités par l'instabilité des électrolytes actuellement employés. Des progrès importants ont été faits en la matière, par exemple en concevant des électrolytes binaires  $KPF_6:KFSI$  ( $FSI$  : (fluoro-sulfonyl)imide)), mais le domaine de potentiel au-dessus de  $4,5 \text{ V}$  reste pour l'instant difficile à stabiliser [13]. Une autre possibilité est d'abaisser le potentiel moyen de ces matériaux, par exemple par la substitution cationique partielle  $Ti^{3+}/V^{3+}$ . Là aussi, des mécanismes redox originaux pourraient être identifiés pour ces phases non rapportées à ce jour. Notons aussi que ces phases cristallisent dans un groupe d'espace non centrosymétrique ( $Pna2_1$ ) ; elles peuvent donc également présenter des caractéristiques intéressantes dans le domaine de l'optique non linéaire. Enfin, l'étude et l'optimisation d'autres familles de matériaux tels que les analogues du bleu de Prusse  $K_x(Mn, Fe)[Fe(CN)_6]$ , qui opèrent à un potentiel voisin de  $4 \text{ V}$ , est une perspective intéressante pour s'affranchir des réactions parasites. La synthèse de ces composés est simple en apparence (co-précipitation, hydrolyse-condensation...), mais le contrôle des défauts tels que les lacunes et les molécules d'eau interstitielles est crucial et non trivial.

- [1] E.A. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, Lithium-ion battery supply chain considerations: analysis of potential bottlenecks in critical metals, *Joule*, **2017**, 1(2), p. 229-243.
- [2] De la chimie du solide aux batteries de demain, *L'Act. Chim.*, **2021**, 464.
- [3] T. Hosaka, K. Kubota, A.S. Hameed, S. Komaba, Research development on K-ion batteries, *Chem. Rev.*, **2020**, 120(14), p. 6358-6466,
- [4] K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone, M. Pasta, Prussian blue analogs as battery materials, *Joule*, **2018**, 2(10), p. 1950-60.
- [5] C. Masquelier, L. Croguennec, Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries, *Chem. Rev.*, **2013**, 113(8), p. 6552-91.
- [6] S.S. Fedotov *et al.*,  $\text{AVPO}_4\text{F}$  (A= Li, K): a 4 V cathode material for high-power rechargeable batteries, *Chem. Mater.*, **2016**, 28(2), p. 411-415.
- [7] K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota, S. Komaba,  $\text{KVPO}_4\text{F}$  and  $\text{KVOPO}_4$  toward 4 volt-class potassium-ion batteries, *ChemComm.*, **2017**, 53(37), p. 5208-11.
- [8] R. Wernert *et al.*, Controlling the cathodic potential of  $\text{KVPO}_4\text{F}$  through oxygen substitution, *Chem. Mater.*, **2022**, 34(10), p. 4523-35.
- [9] E. Boivin *et al.*, Redox paradox of vanadium in tavorite  $\text{LiVPO}_4\text{F}_{1-y}\text{O}_y$ , *Chem. Mater.*, **2019**, 31(18), p. 7367-76.
- [10] L.H.B. Nguyen *et al.*, A combined operando synchrotron X-ray absorption spectroscopy and first-principles density functional theory study to unravel the vanadium redox paradox in the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3-\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$  compositions, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124(43), p. 23511-522.
- [11] R. Wernert, A. Iadecola, L. Stievano, D. Carlier, L. Croguennec, Origin of vanadium site sequential oxidation in  $\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}_{1-y}\text{O}_y$ , *Chem. Mater.*, **2023**, 35(2), p. 617-627.
- [12] R. Wernert *et al.* Self-discharge mechanism of high-voltage  $\text{KVPO}_4\text{F}$  for K-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5(12), p. 14913-921.
- [13] T. Hosaka, S. Komaba, Development of nonaqueous electrolytes for high-voltage K-ion batteries, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2022**, 95(4), p. 569-581.

**Romain WERNERT\***, chercheur postdoctoral<sup>1,2,3</sup>, **Laure MONCONDUIT**, directrice de recherche au CNRS<sup>2,3,4</sup>, **Dany CARLIER**, professeure à l'Université de Bordeaux<sup>1,3,4</sup>, et **Laurence CROGUENNEC**, directrice de recherche au CNRS<sup>1,3,4</sup>.

**Romain WERNERT a reçu le Prix de thèse 2022-2023 de la section régionale SCF Aquitaine.**

Il est actuellement « postdoctoral research associate » à l'Université d'Oxford (Hayward group, Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry).



<sup>1</sup> Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, Pessac.

<sup>2</sup> ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.

<sup>3</sup> RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie), FR CNRS 3459, Amiens.

<sup>4</sup> ALISTORE-ERI (European Research Institute), FR CNRS 3104, Amiens.

\* Romain.Wernert@chem.ox.ac.uk

WILEY-VCH

Chemistry  
Europe

Your research is important  
and needs to be shared with the world

Articles published open access have higher readership  
Articles are cited more often than comparable subscription-based articles  
All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.

www.chemistry-europe.org