



**HAL**  
open science

## Suivi des mécanismes d'insertion operando : est-ce toujours fiable?

Magali Gauthier, Lucie Blondeau, Suzy Surblé, Eddy Foy, Hicham Khodja,  
Stéphanie Belin

### ► To cite this version:

Magali Gauthier, Lucie Blondeau, Suzy Surblé, Eddy Foy, Hicham Khodja, et al.. Suivi des mécanismes d'insertion operando : est-ce toujours fiable?. GFECI 2022 - Réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion, Mar 2022, Sète, France. cea-03615553

**HAL Id: cea-03615553**

**<https://cea.hal.science/cea-03615553>**

Submitted on 21 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.

## Suivi des mécanismes d'insertion *operando* : est-ce toujours fiable?

Magali Gauthier,<sup>a\*</sup> Lucie Blondeau,<sup>a</sup> Suzy Surblé,<sup>a</sup> Eddy Foy,<sup>b</sup> Hicham Khodja,<sup>a</sup> Stéphanie Belin<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LEEL, 91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LAPA-IRAMAT, 91191, Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> Synchrotron SOLEIL, Saint Aubin 91190, France

\* magali.gauthier@cea.fr (Arial, 9 centré)

Au cours des dernières années, le développement des recherches sur les batteries s'est également accompagné d'un formidable essor des mesures *operando* et *in situ* au laboratoire ou au synchrotron, qui permettent de suivre simultanément les données électrochimiques et les données issues des techniques d'analyse ou d'imagerie. Les études *operando*, obtenues sur un échantillon unique, permettent de s'affranchir des effets de relaxation et de contamination qui peuvent survenir sur les échantillons *ex situ*.<sup>1</sup> Surtout, les mesures *operando* permettent de suivre les processus d'insertion en fonction du temps, offrant une vue dynamique du fonctionnement de la batterie.

Alors que les techniques synchrotron sont plutôt considérées comme non destructives, les effets induits par le faisceau et les dommages sur le fonctionnement des batteries lors des acquisitions ne sont pas rares, mais sont peu discutés<sup>1,2</sup> ou étudiés.<sup>3-5</sup> Toutefois, de nombreuses études réalisées sur différentes lignes de lumière et avec différentes techniques sur les batteries Li-ion ont fourni une expérience dans la gestion de l'exposition au faisceau, avec des stratégies et des précautions efficaces pour atténuer les interactions avec les échantillons, ou la démonstration de dommages très limités lors d'un fonctionnement prolongé de la cellule. Malgré tout, la recherche sur les batteries évolue rapidement vers les chimies post-Li-ion, où les connaissances acquises pour minimiser les dommages causés par le faisceau des batteries Li peuvent ne pas s'appliquer. Les systèmes post-Li-ion tels que les batteries K, Ca et Mg diffèrent fortement des batteries Li-ion, où des électrodes et des électrolytes plus exotiques sont utilisés.

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de l'exposition au faisceau sur la performance électrochimique lors de mesures *operando* par spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) d'une batterie Mg InSb/ électrolyte organohaluminat /Mg métal. En comparant des mesures *ex situ*, *in situ* et *operando*, nous avons révélé que pour ce système les interactions des rayons X avec la cellule lors d'une mesure *operando*, non seulement altéraient les transformations de l'électrode lors de la magnésiation, mais annulaient complètement les réactions au sein de l'électrode dès le début du cyclage.<sup>6</sup> Les spectres EXAFS acquis *operando* n'ont évolué qu'après une période de relaxation où le faisceau était coupé, mais avec un retard par rapport aux données électrochimiques. Ce phénomène n'est observé que dans le volume de l'échantillon en contact avec le faisceau, alors que le reste de la cellule présente le comportement électrochimique et les transformations de phase apparents attendus, comme illustré sur la Figure 1. Nous suggérons que l'électrolyte « exotique » utilisé dans la cellule est plus réactif que les électrolytes conventionnels. Les processus électrochimiques pourraient alors être entravés par l'évaporation ou la destruction de l'électrolyte, causée par les photo-électrons émis ou par la dose reçue dans le volume sondé, atteignant l'ordre du MGy.

Ce phénomène particulier s'est produit alors que des précautions ont été prises pour limiter l'exposition de l'échantillon au faisceau. Cette étude démontre l'importance d'être prudent en ce qui concerne les mesures *operando*, en particulier pour les nouvelles chimies des batteries.

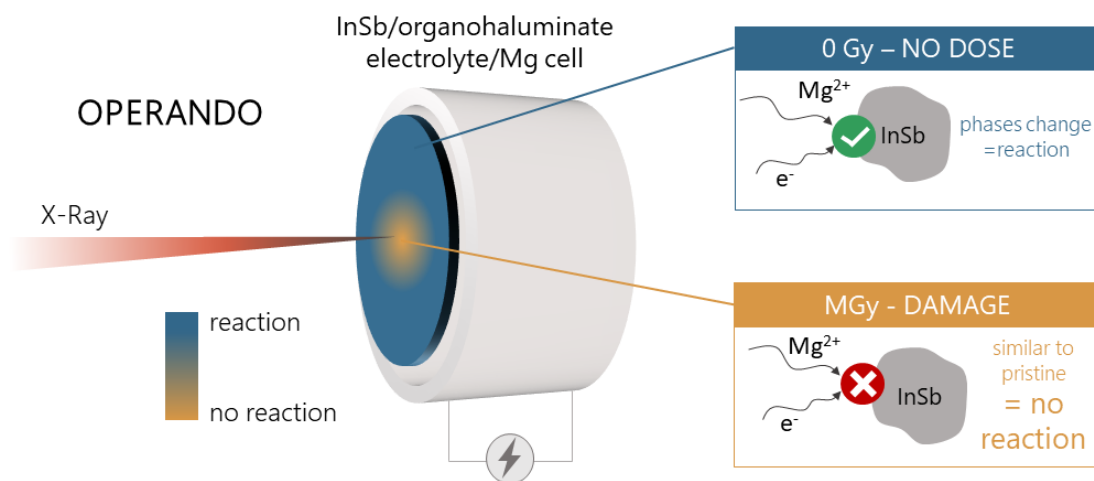


Figure 1 : Schéma représentant l'effet de faisceau observé *operando* sur une cellule InSb/électrolyte organohaluminat/Mg. Alors que les transformations de phase sont présentes dans toute l'électrode lors de la magnésiation, les changements de phase sont presque totalement annihilés sur la zone sondée par le faisceau.

#### References

- (1) Lin, F.; Liu, Y.; Yu, X.; Cheng, L.; Singer, A.; Shpyrko, O. G.; Xin, H. L.; Tamura, N.; Tian, C.; Weng, T.-C.; Yang, X.-Q.; Meng, Y. S.; Nordlund, D.; Yang, W.; Doeff, M. M. Synchrotron X-Ray Analytical Techniques for Studying Materials Electrochemistry in Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (21), 13123–13186.
- (2) Fehse, M.; Iadecola, A.; Simonelli, L.; Longo, A.; Stievano, L. The Rise of X-Ray Spectroscopies for Unveiling the Functional Mechanisms in Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (41), 23445–23465.
- (3) Lin, F.; Markus, I. M.; Doeff, M. M.; Xin, H. L. Chemical and Structural Stability of Lithium-Ion Battery Electrode Materials under Electron Beam. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (4) Lim, C.; Kang, H.; De Andrade, V.; De Carlo, F.; Zhu, L. Hard X-Ray-Induced Damage on Carbon–Binder Matrix for in Situ Synchrotron Transmission X-Ray Microscopy Tomography of Li-Ion Batteries. *J Synchrotron Rad* **2017**, *24* (3), 695–698.
- (5) Li, Y.; Weker, J. N.; Gent, W. E.; Mueller, D. N.; Lim, J.; Cogswell, D. A.; Tyliszczak, T.; Chueh, W. C. Dichotomy in the Lithiation Pathway of Ellipsoidal and Platelet LiFePO<sub>4</sub> Particles Revealed through Nanoscale Operando State-of-Charge Imaging. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (24), 3677–3687..
- (6) Blondeau, L.; Surblé, S.; Foy, E.; Khodja, H.; Belin, S.; Gauthier, M. Are Operando Measurements of Rechargeable Batteries Always Reliable? An Example of Beam Effect with a Mg Battery. *in preparation*.