



HAL
open science

Analyse et quantification du lithium par le développement d'un dispositif innovant de spectrométrie et microanalyse X

Pia Schweizer, Emmanuelle Brackx, Philippe Jonnard

► To cite this version:

Pia Schweizer, Emmanuelle Brackx, Philippe Jonnard. Analyse et quantification du lithium par le développement d'un dispositif innovant de spectrométrie et microanalyse X. Journées Scientifiques de l'ISEC, Sep 2022, Bagnols Sur Cèze, France. 2022. cea-03932203

HAL Id: cea-03932203

<https://cea.hal.science/cea-03932203v1>

Submitted on 10 Jan 2023

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.

Pia Schweizer ^(1,2), Emmanuelle Brackx ⁽¹⁾ et Philippe Jonnard ⁽²⁾

(1) CEA, DES, ISEC, DMRC, Marcoule, France (pia.schweizer@cea.fr)

(2) Sorbonne Université, Faculté des Sciences et Ingénierie, UMR CNRS, Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

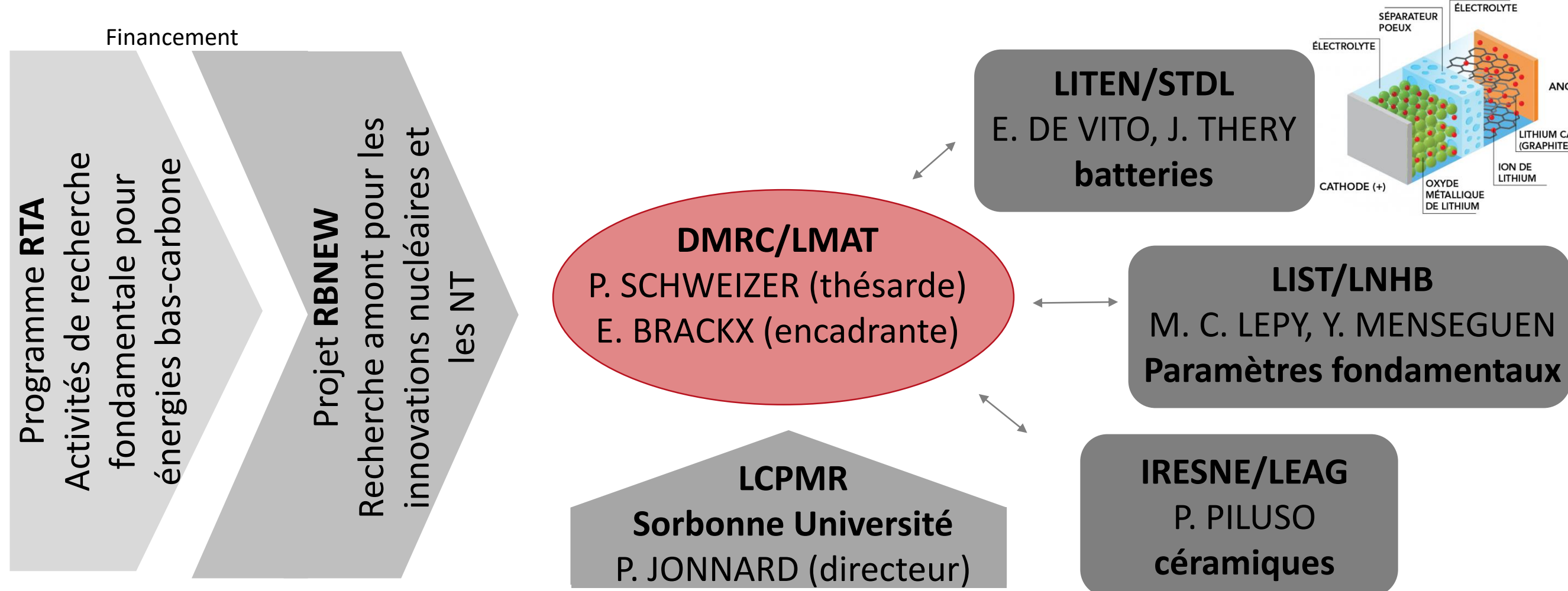
CONTEXTE

Le lithium (Li) est utilisé pour de nombreuses applications comme les alliages métalliques pour le secteur aéronautique, les matériaux céramiques et vitrocéramiques ou les verres industriels et les verres de confinement des déchets nucléaires.

Aujourd'hui, cet élément léger est principalement connu pour son utilisation dans le domaine de l'énergie où il présente un intérêt particulier pour le développement de batteries performantes de types Li-ion.

Pour les diverses applications, une analyse élémentaire locale de la microstructure est fondamentale, car elle permet d'accéder à des grandeurs d'intérêts majeurs pour les procédés d'élaboration.

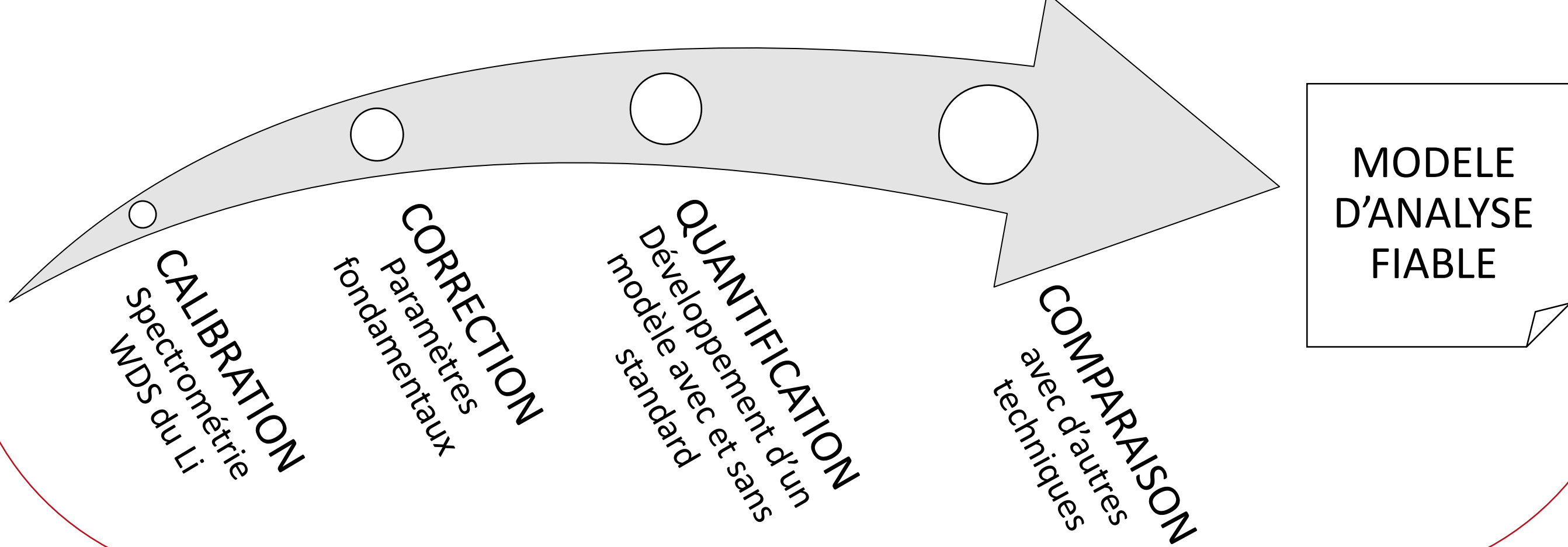
ACTEURS



STRATEGIE

L'analyse quantitative locale non-destructive du Li n'a pas encore été réalisée avec une bonne précision par les méthodes classiques de spectroscopie de rayons X, elle nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron, coûteux et difficilement accessible.

Les travaux de thèse visent à développer une méthode innovante de quantification du Li par microanalyse X avec une microsonde électronique de Castaing en s'appuyant sur des outils de simulation utilisant la méthode de Monte Carlo et en développant des nouvelles approches pour le traitement des spectres et les programmes de correction de quantification.



ASPECTS TECHNOLOGIQUES

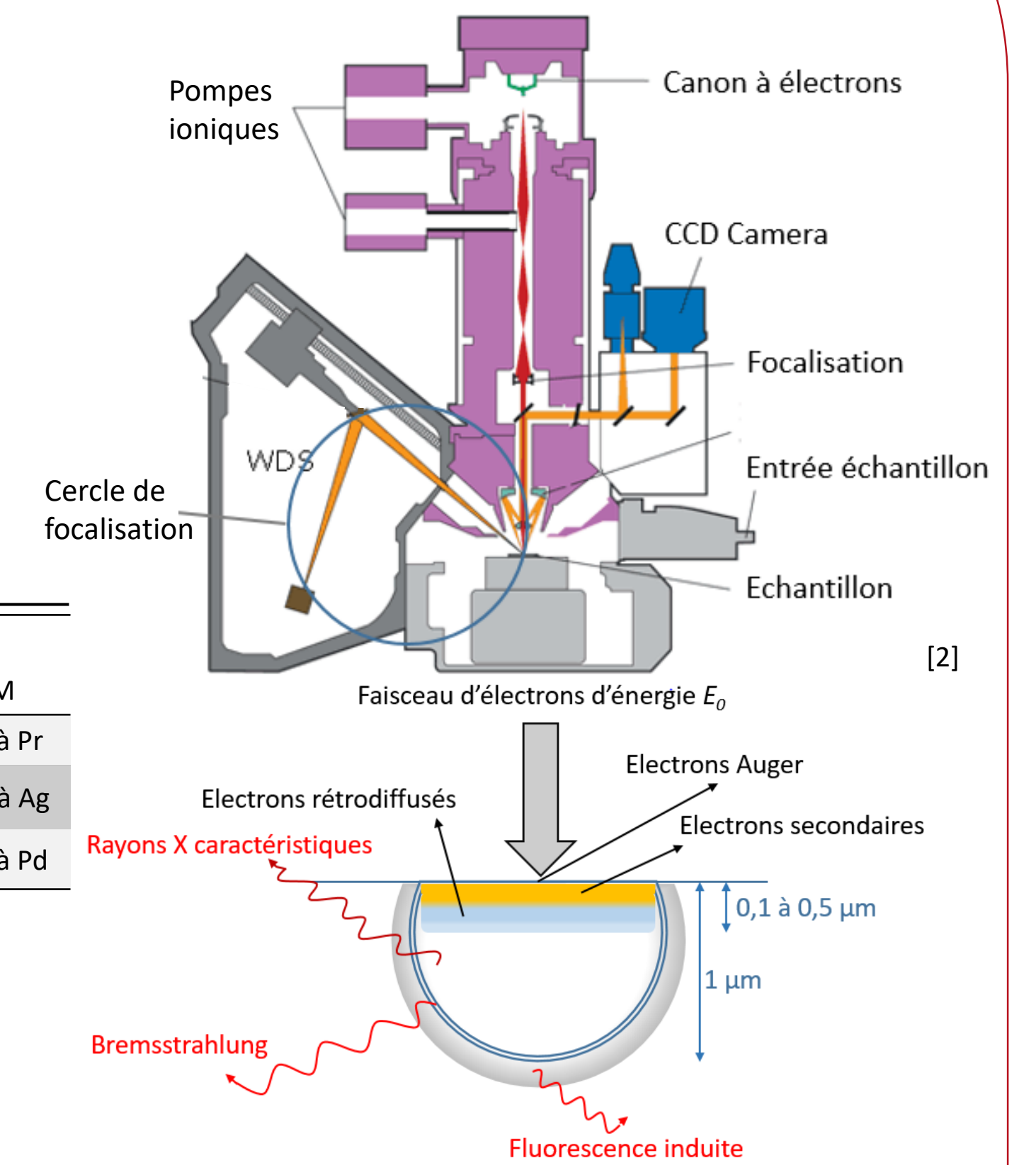
MICROSONDE DE CASTAING

Éléments dispersifs multicouches

WDS des éléments légers nécessite l'utilisation des structures multicouches périodiques : développement de multicouches pour le domaine spectral Li K (~50 eV, ~25 nm) en cours [1].

multicouche	2d [nm]	domaine d'analyse		raies X analysables		
		λ [nm]	énergie [keV]	K	L	M
W/Si	6,0	1,35 à 4,91	0,92 à 0,25	C à Ne	K à Cu	La à Pr
Ni/C	9,5	2,41 à 7,78	0,58 à 0,16	B à O	Cl à Cr	Nb à Ag
Mo/B ₂ C	20,0	4,50 à 16,38	0,28 à 0,08	Be à C	Al à K	Rb à Pd

Tableau des principales multicouches commercialisées pour l'analyse des éléments légers.



ANALYSE QUANTITATIVE

Quantification approximative : comparaison de l'intensité d'une raie X caractéristique de l'élément cherché dans l'échantillon analysé à celle de la même raie d'un échantillon standard avec une composition connue : $k_A = \frac{I_{Ax}}{I_{As}} \approx C_A$

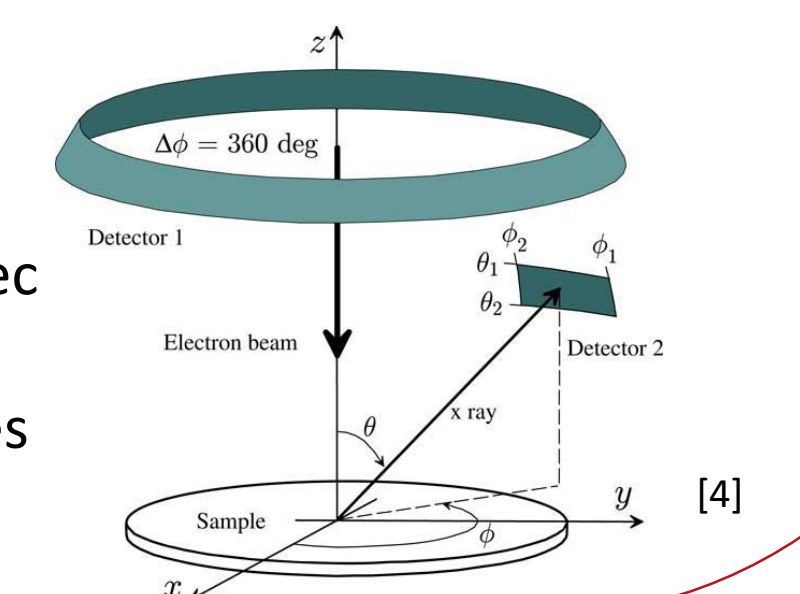
Correction : prise en compte des effets de matrice avec programmes de correction (p. ex. ZAF, φ(ρz)...)

$$I_A = C_A \cdot n \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \sigma_j(E_0) \cdot \frac{N_0}{A} \cdot \sigma_j(E_0) \cdot \int_0^{R_{max}} \Phi(\rho z) \exp(-\chi \cdot \rho z) d\rho z \cdot (1 + \sum f_c + f_{fd})$$

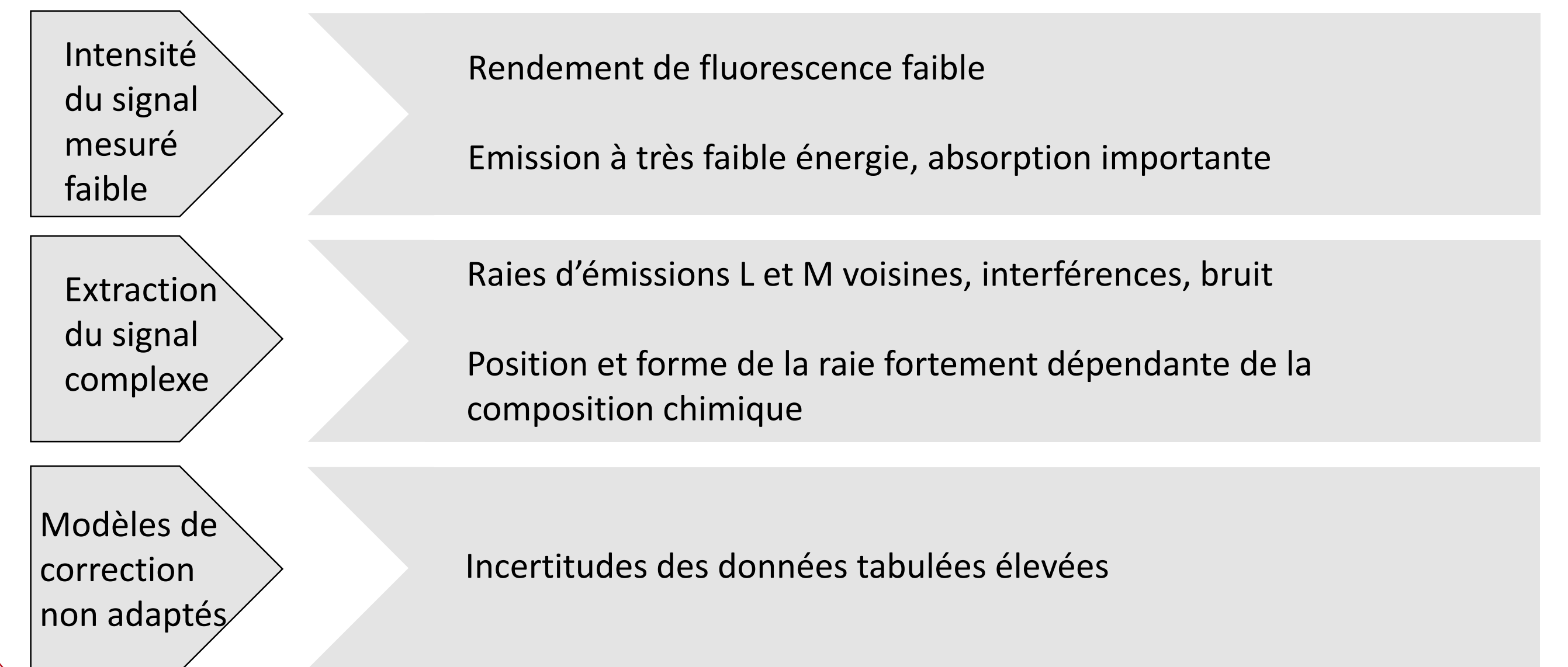
concentration angle de détection, efficacité nombre d'Avogadro/masse atomique section efficace d'ionisation facteurs de génération de rayons X nombre d'électrons

MODELISATION

Analyse sans échantillons standards : simulations Monte Carlo avec le code PENELOPE [3] pour obtenir les intensités caractéristiques virtuelles en tenant compte des propriétés de l'échantillon et des paramètres instrumentaux



PROBLEMES

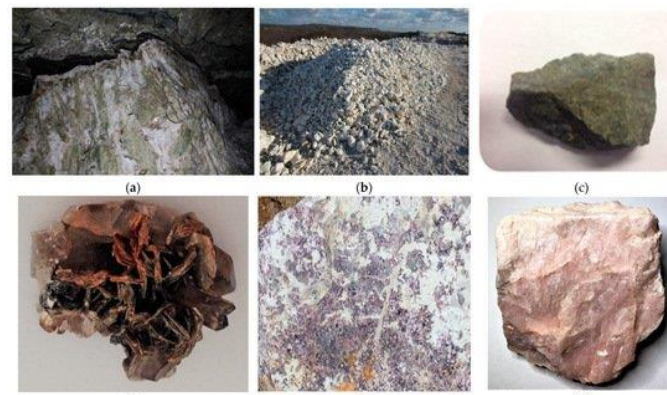


TECHNIQUES COMPLEMENTAIRES

DRX

Diffraction de rayons X :
* étude structurale pour la matière (quasi-) cristalline
* analyses quantitatives sur des minéraux [5]

Fig. Minéraux contenant du Li : a) Spodumène, b) Montebrazite/ Amblygonite, c) Triphylite, d) Zinnwaldite, e) Lépidolite, f) Pétaélite [5]



XAS

Spectrométrie d'absorption de rayons X :
* sensible à l'état chimique
* adapté à l'analyse in situ des batteries
* nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron

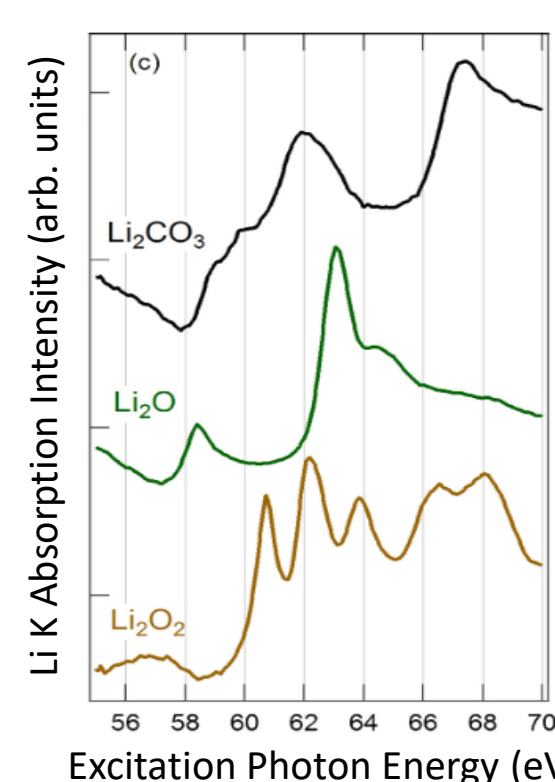


Fig. Spectre XAS du saut Li-K pour trois composés utilisés dans les batteries Li-ion SEI et Li-air [6].

XPS

Spectrométrie de photoélectrons :
* sensible à l'état chimique
* analyses (semi-) quantitatives
* couplage à la spectroscopie Auger
* nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron.

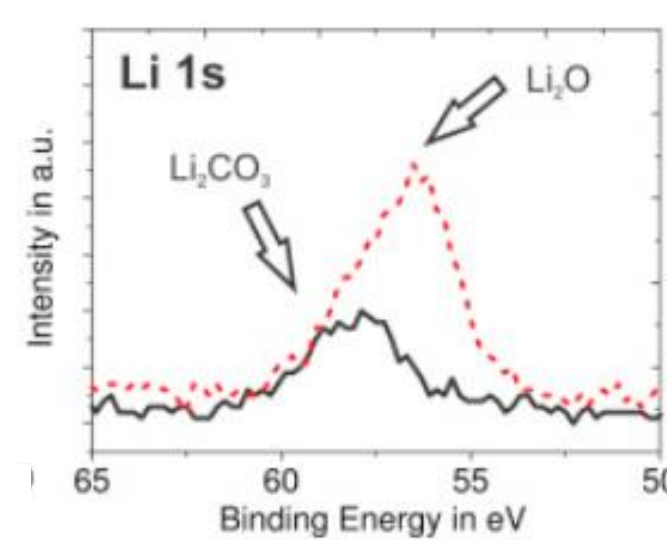


Fig. Spectre XPS d'une feuille de Li avec (courbe noire) et sans (courbe rouge) contamination C [7].

EDS

Microscope électronique équipé d'un détecteur sans fenêtres :
* électronique à faible bruit
* résolution de quelques dizaines d'eV

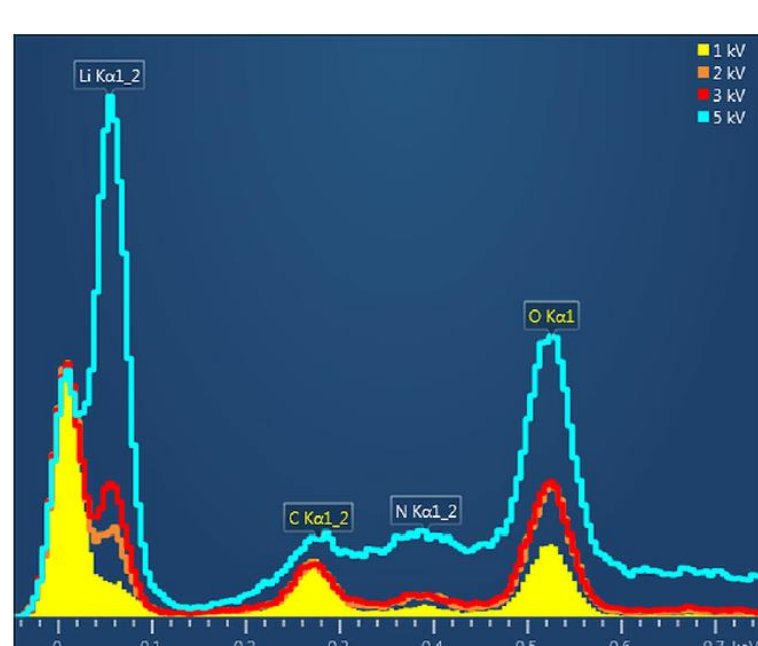


Fig. Spectres expérimentaux acquis sur du Li métal avec différentes tensions d'accélération [8].

EELS

Spectroscopie de perte d'énergie des électrons :
* bonne résolution spatiale et spectrale,
* présence de métaux de transition compliquent l'analyse quantitative [9]

Microsonde nucléaire

Utilisation d'un faisceau d'ions légers :
* analyses in situ
* cartographie de l'échantillon

Fig. Distribution spatiale de Li avant (a) et après (b) un cycle de charge d'une batterie Li-ion [10].

ICP

Spectrométrie à plasma à couplage inductif :
* analyse chimique quantitative destructive
* souvent par technique d'ablation laser

ToF-SIMS

Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à temps de vol :
* analyse chimique et structurale destructive
* haute résolution

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le développement d'une méthode d'analyse quantitative locale d'échantillons contenant du Li accessible aux laboratoires est un enjeu actuel très important qui touche divers secteurs. Afin de surmonter les nombreuses difficultés, il faut développer l'instrumentation, mais également investir dans la mesure et les calculs de paramètres fondamentaux (sections efficaces d'ionisation, coefficients d'absorption...).

La thèse traite ces thématiques transverses et vise à proposer un modèle de quantification fiable qui peut être utilisé dans différents laboratoires de recherche et d'analyse.

REFERENCES

[1] V. Polkonikov, N. Chkhalo, R. Pleshkov, A. Giglia, N. Rividi, E. Brackx, K. Le Guen, I. Ismail, P. Jonnard, Periodic multilayer for X-ray spectroscopy in the Li K range, Appl. Sci. 11, 2021, 6385.
[2] CAMECA, Introduction to EPMA, 2017, https://www.cameca.com/products/epma/technique
[3] J. Baro, J. Sempau, J.M. Fernandez-Varea, F. Salvat, PENELOPE: an algorithm for Monte Carlo simulations of the penetration and energy loss of electrons and positrons in matter, Nucl. Instrum. Meth. B 100, 1995, 31-46.
[4] X. Llovet, F. Salvat, PENEPMA: A Monte Carlo Program for the Simulation of X-Ray Emission in Electron Probe Microanalysis. Microscopy and Microanalysis 23, 2017, 634-646.
[5] H. Pöllmann H, U. Koenig, Monitoring of Lithium Contents in Lithium Ores and Concentrate-Assessment Using X-ray Diffraction (XRD), Minerals. 11, 2021, 11, 1058.
[6] W. Yang, X. Liu, R. Qiao, P. Olalde-Velasco, J. Spear, L. Roseguo, J. Pepper, Y. Chuang, J. Denlinger, Z. Hussain, Key electronic states in lithium battery materials probed by soft X-ray spectroscopy, J Electron Spectrosc Relat Phenomena, 190, 2013, 64.
[7] M. Hoffmann, M. Zier, S. Oswald, J. Eckert, Challenges for lithium species identification in complementary Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, Journ. of Power Sources 288, 2015, 434-440.
[8] P. Hovington, V. Timoshevskii, S. Burgess, H. Demers, P. Statham, R. Gauvin, K. Zaghib, Can We Detect Li K X-ray in Lithium Compounds Using Energy Dispersive Spectroscopy?, Scanning 38, 2016, 571-578.
[9] T. Akita, N. Taguchi, Practical analysis of Li distribution by EELS, Surf. Interface Anal. 48, 2016, 1226-1230.
[10] A. Yamazaki, Y. Orikasa, K. Chen, Y. Uchimoto, T. Kamiya, M. Koka, T. Satoh, K. Mima, Y. Kato, K. Fujita, In-situ measurement of the lithium distribution in Li-ion batteries using micro-IBA techniques, Nucl. Instrum. Meth. B 371, 2016, 298-302.