

Doriane Gallot--Duval (doriane.gallot-duval@cea.fr)¹, Thomas Meyer², Céline Quéré¹, Thibaut Gutel², Eric De Vito², Jean-Baptiste Sirven¹¹Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces, 91191, Gif-sur-Yvette, France²Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, F-38000 Grenoble, France

Contexte

L'analyse isotopique est utilisée dans différents domaines tels que la géochimie, l'archéologie, la biochimie ou encore les énergies¹. Les méthodes principalement utilisées comprennent des étapes de préparation et de conditionnement des échantillons. Ces étapes peuvent induire des incertitudes sur le résultat obtenu et allonger les délais d'analyse. C'est pourquoi les méthodes d'analyse dites directes sont développées. Elles utilisent l'ablation laser pour créer un plasma dont l'émission peut être analysée par des techniques spectroscopiques optiques permettant de déterminer la composition élémentaire et isotopique d'un échantillon solide.

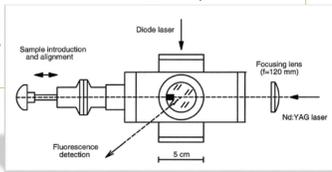
Méthodes d'analyse isotopique par ablation laser

LA-LIF ou LAAF (Laser Ablation coupled with Laser Induced Fluorescence ou Laser Ablation Atomic Fluorescence)

Le plasma d'ablation laser est sondé par un second laser dont la longueur d'onde est accordée pour exciter un élément ou isotope précis à une transition donnée. La fluorescence induite par laser est ensuite détectée.

Avantages : incertitude isotopique³ : 4% RSD Li⁸, quantification dans la gamme pg⁸, haute sélectivité, basse limite de détection

Inconvénients : analyse dépendante de l'élément³, analyse sous pression réduite³, nécessite un second laser accordable, sensible aux effets de matrice

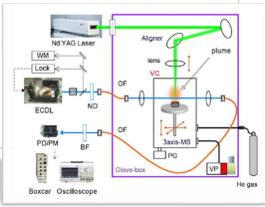


LAAS (Laser Ablation coupled with Absorption Spectrometry)

Le plasma d'ablation laser est sondé par un second laser dont la longueur d'onde est accordée sur une transition de l'élément ou de l'isotope cible. L'absorption atomique est mesurée.

Avantages : incertitude isotopique : 13% RSD Li³, quantification avec une faible limite de détection (dans le domaine ppb pour le Pb)¹⁷, bonne sélectivité

Inconvénients : analyse dépendante de l'élément³, analyse sous pression réduite³, nécessite un second laser accordable, sensible aux effets de matrice

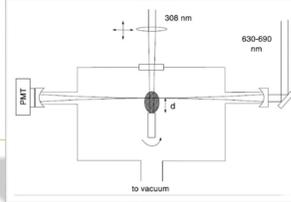


LA-CRDS (Laser Ablation coupled with Cavity Ring-Down Spectroscopy)

L'ablation de l'échantillon est effectuée dans une cavité optique résonante. Le plasma résultant est sondé par un laser pulsé accordable dont l'intensité décroît à chaque fois qu'il passe au travers du plasma. La décroissance de l'intensité transmise en fonction du temps renseigne sur la concentration en isotope cible.

Avantages : bonne sélectivité, dynamique du plasma¹¹, calibration absolue¹², CRDS LOD dans les gaz (ppmv à pptv)^{3,12} et analyse isotopique¹²

Inconvénients : analyse dépendante de l'élément¹⁵, analyse sous vide poussé¹¹, nécessite un second laser accordable

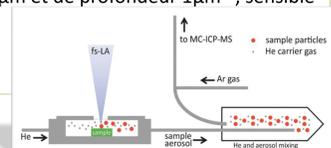


LA-(MC)-ICP-MS (Laser Ablation coupled with (Multi-Collector) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Les particules créées par l'ablation de l'échantillon sont envoyées dans la torche à plasma pour être atomisées et ionisées avant d'être analysées dans un spectromètre de masse.

Avantages : la MS est la meilleure technique pour l'analyse isotopique⁵ (2‰ incertitudes pour Li)⁶, très basse limite de détection et de bonnes performances analytiques (particulièrement avec MC)⁵, analyse multi-élémentaire (dépendante du séparateur)⁵, quantification <1ppb^{5,7}

Inconvénients : résolution latérale 40µm et de profondeur 1µm¹³, sensible aux effets de matrice⁵, analyse sous vide poussé⁵, instrumentation complexe et lourde⁷



LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

L'ablation de l'échantillon crée un plasma puis les photons émis sont récupérés et analysés via un spectromètre. Les émissions atomiques et ioniques permettent de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon.

Avantages : analyse multi-élémentaire⁴, quantification (ppm)⁴, incertitude isotopique : 0,46% RSD ²³⁵U⁹, pression atmosphérique⁴, à distance⁴

Inconvénients : la sélectivité spectrale est limitée par l'élargissement des raies induit par la densité du plasma, sensible aux effets de matrice⁴

LAMIS (Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry)

Même principe et instrumentation que la LIBS sauf qu'on mesure l'émission moléculaire du plasma. Les molécules sont formées par réaction entre les espèces ablatées et l'atmosphère ambiante (généralement O₂ et N₂).

Avantages : incertitude isotopique¹⁰ : 1,46% RSD ²³⁵U⁹, pression atmosphérique¹⁰, plus grand décalage isotopique des bandes moléculaires qu'atomiques³, analyse multi-élémentaire¹⁰, quantification (ppm)¹⁰, à distance³

Inconvénients : analyse limitée aux éléments légers³, nécessite qu'une molécule suffisamment stable se forme et émette dans le domaine de détection du système, données plus complexes à analyser³, sensible aux effets de matrice¹⁴

LIBRIS (Laser-Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry)

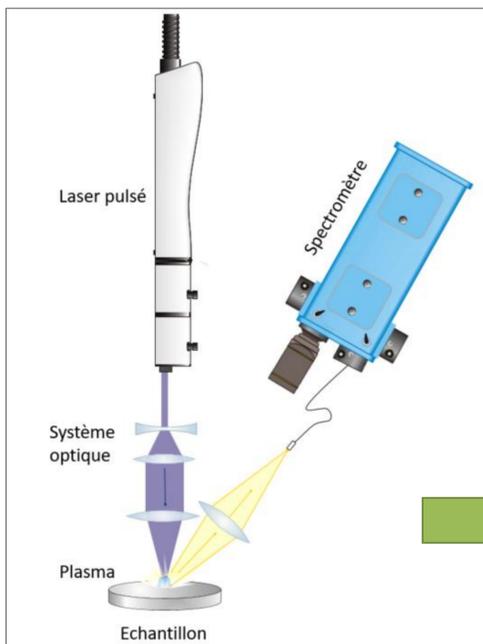
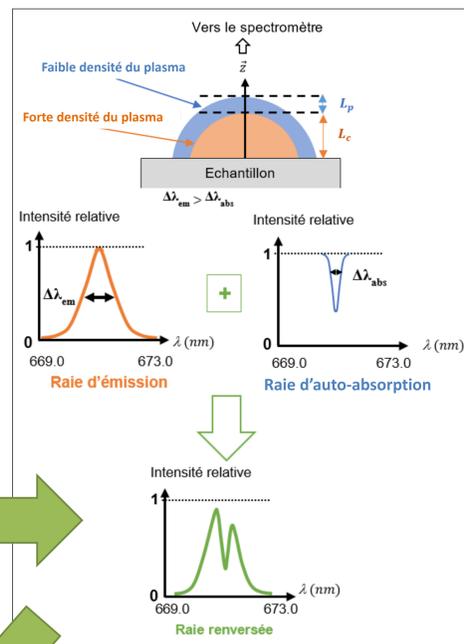
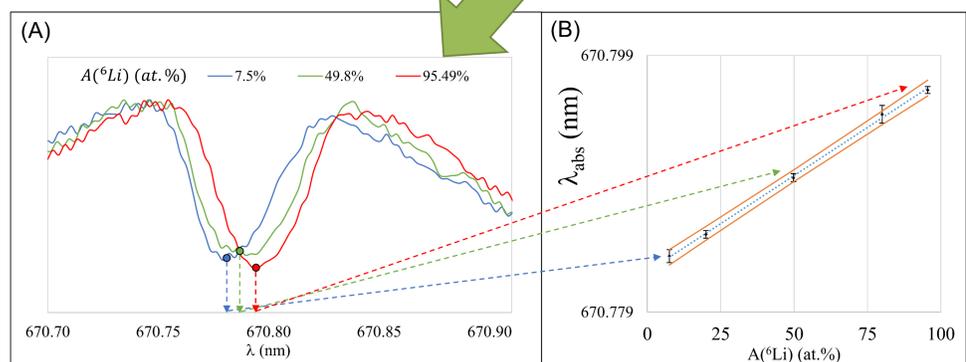
Même principe et instrumentation que la LIBS sauf que les raies renversées sont étudiées, i.e. les raies possédant un creux d'absorption en leur centre dû à l'auto-absorption du plasma. La longueur d'onde du creux d'absorption est corrélée à l'abondance isotopique dans l'échantillon.

Avantages : atmosphère ambiante², incertitude isotopique : 6,3% RSD Li², à distance⁴

Inconvénients : limitée aux raies auto-absorbées³, limitée aux éléments possédant deux isotopes³, résolution spatiale 50µm³, sensible aux effets de matrice³

Principe de la technique LIBRIS

Le plasma d'ablation laser peut être divisé en deux parties : un cœur chaud et dense étant la principale source d'émission et une périphérie plus froide et moins dense absorbant partiellement l'émission du cœur. L'effet Stark induit un élargissement des raies atomiques d'autant plus prononcé que la densité du plasma est grande. La combinaison d'une raie d'émission élargie et d'une fine raie d'absorption donne une raie renversée. De plus, les effets Stark et Doppler entraînent conjointement un décalage en longueur d'onde des raies d'émission et d'absorption.

Instrumentation LIBS⁴Principe d'une mesure LIBRIS³Déplacement du creux d'absorption en fonction de l'abondance isotopique en lithium³

Mesure du décalage spectral → analyse isotopique

Analyse LIBRIS du lithium dans les électrolytes solides

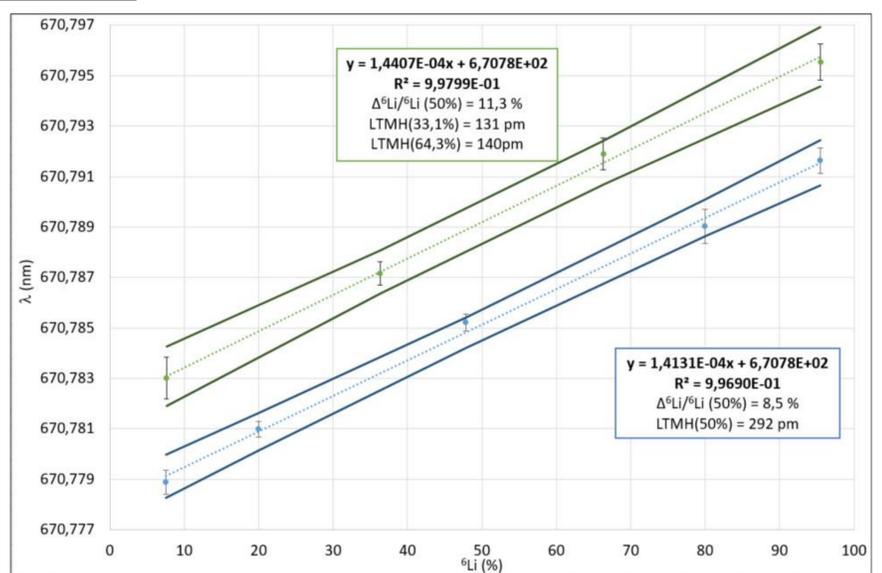
Contexte : le développement d'électrolytes solides hybrides utilisés dans les batteries de 4^{ème} génération¹⁶ nécessite d'étudier la mobilité du lithium dans différents matériaux et à différentes échelles (de macro à nano) pour investiguer ses propriétés électrochimiques. Cependant, les méthodes actuellement utilisées pour cette mesure, comme la RMN du solide et la TOF-SIMS, ne permettent pas d'étudier simultanément la concentration, le rapport isotopique et la localisation spatiale des ions lithium dans l'échantillon.

→ **Objectif :** développer une nouvelle technique pour l'analyse isotopique du lithium dans les solides sans préparation d'échantillon et avec une résolution spatiale de 10µm

L'étude est effectuée en trois étapes :

- Analyse LIBRIS d'un matériau composant l'électrolyte solide, un mélange d'oxyde de poly(oxyde d'éthylène) et du lithium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide appelé POE LITFSI avec une résolution latérale de 50µm
- Analyse LIBRIS à haute résolution spatiale (10µm) d'un matériau modèle : le carbonate de lithium Li₂CO₃
- Analyse LIBRIS à haute résolution spatiale du POE LITFSI

Premiers résultats :

Droite d'étalonnage LIBRIS pour l'analyse isotopique du lithium dans deux matériaux : Li₂CO₃ (bleu) et POE LITFSI (vert)

Conclusion et perspectives

Conclusion :

→ La technique LIBRIS permet l'analyse directe et rapide du lithium dans un matériau constitutif d'électrolyte solide hybride de batteries de 4^{ème} génération avec de bonnes performances.

Perspectives :

- Développement de la technique LIBRIS à haute résolution spatiale (10µm)
- Comparaison aux techniques TOF-SIMS et RMN du solide (thèse de T.Meyer)