



**HAL**  
open science

# Étude de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives électriques des batteries lithium-ion

François Cadiou

► **To cite this version:**

François Cadiou. Étude de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives électriques des batteries lithium-ion. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEI108 . tel-02900664

**HAL Id: tel-02900664**

**<https://theses.hal.science/tel-02900664>**

Submitted on 16 Jul 2020

**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.



# INSA

N° d'ordre NNT : 2019LYSEI108

## THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de  
**INSA Lyon**

**Ecole Doctorale** ED34  
**Matériaux de Lyon**

**Spécialité/discipline de doctorat :**  
Matériaux

Soutenue publiquement le 29/11/2019, par :  
**François Cadiou**

---

# Étude de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives électriques des batteries lithium-ion

---

Devant le jury composé de :

ROLLAND DU ROSCOAT, Sabine	Maître de conférence HDR	3SR	Rapporteuse
FRANCO, Alejandro A.	Professeur des Universités	LRCS	Rapporteur
MOREAU, Philippe	Professeur des Universités	IMN	Examineur, Président
VILLANOVA, Julie	Docteur	ESRF	Examinatrice
MAIRE, Éric	Directeur de recherche	INSA Lyon	Directeur de thèse
LESTRIEZ, Bernard	Maître de conférence HDR	IMN	Co Directeur de thèse
DOUILLARD Thierry	Ingénieur CNRS	INSA Lyon	Invité
WILLOT François	Attaché de Recherche	CMM	Invité



## Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a> INSA : R. GOURDON	<b>M. Stéphane DANIELE</b> Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a> Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr">ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 <a href="mailto:gerard.scorletti@ec-lyon.fr">gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Philippe NORMAND</b> UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:philippe.normand@univ-lyon1.fr">philippe.normand@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a> Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b> INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 <a href="mailto:emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</b> <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Luca ZAMBONI</b> Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 <a href="mailto:zamboni@maths.univ-lyon1.fr">zamboni@maths.univ-lyon1.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATÉRIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction <a href="mailto:ed.materiaux@insa-lyon.fr">ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIÈRE</b> INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 <a href="mailto:jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jocelyn BONJOUR</b> INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr">jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="http://ed483.univ-lyon2.fr">http://ed483.univ-lyon2.fr</a> Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 <a href="mailto:veronique.cervantes@univ-lyon2.fr">veronique.cervantes@univ-lyon2.fr</a>	<b>M. Christian MONTES</b> Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 <a href="mailto:christian.montes@univ-lyon2.fr">christian.montes@univ-lyon2.fr</a>



# Remerciements

*La thèse est une aventure tout à la fois solitaire et éminemment coopérative. Solitaire en ce qu'elle est un voyage que l'on doit mener soit même à la barre sa barque sur l'océan qu'est son sujet au gré des écueils et découvertes rencontrés. Collective car l'on ne peut réellement arriver quelque part que grâce au soutien et conseils de ceux que l'on croise tout au long de ce périple. C'est pourquoi j'ai ici bien des remerciements à dire à ceux dont la présence a su concrétiser et magnifier cette expérience qui restera gravée dans ma mémoire.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse pour leur confiance et leurs conseils. Merci Éric pour m'avoir permis de découvrir le monde passionnant de l'imagerie 3D. J'ai apprécié la liberté de manœuvre que tu m'as laissée, me permettant ainsi d'explorer des voies qui, si certaines se sont révélées sans suite, ont éventuellement abouties sur de belles choses. Merci à Bernard pour ta patience et ta capacité didactique à me faire découvrir le monde vaste et complexe des batteries que je connaissais mal au début. J'espère maintenant en avoir une meilleure vision et c'est principalement grâce à toi ! Merci également pour les discussions sur la fin qui m'ont aidées à prendre de la hauteur et du recul à la fois sur mon travail et les événements. Un grand merci également à toi Thierry pour ces superbes volumes FIB qui sont pour une bonne partie dans la qualité de ces travaux. J'ai adoré ta personnalité et travailler avec toi.*

*J'ai également une pensée pour toute les rencontres scientifiques qui ont pu m'aider au détour d'une conférence ou d'une collaboration (merci à François Willot notamment) et les discussions intéressantes avec les membres de mon jury lors de la soutenance. Merci également aux deux autres doctorants du projet Pepite, Sacris et Anshu, ce fût une bonne collaboration.*

*Il me faut bien sûr ici mentionner l'ensemble du laboratoire Mateis et en particulier l'équipe Métal, permanents comme doctorants, qui a abrité ces trois années de thèse. Vous rencontrer tous a été une belle expérience. Je tiens tout particulièrement à te remercier Frida pour ton aide, tes récriminations bon enfant et surtout les quelques discussions que nous avons pu avoir au fil des jours. Carole pour les discussions en salle café et pour avoir été la seule à partager le goût du chocolat noir 100%. Joël et Christophe pour votre aide avec les algorithmes et python et les discussions plus ou moins longues sur des sujets plus ou moins abscons et hermétiques au sujet de l'informatique mais pas seulement. Vous avez su me challenger et me pousser à m'améliorer, j'ai beaucoup appris de vous, merci. Merci également à Jean-Yves pour ta bonne humeur constante et ton accessibilité. Ne te fatigue pas plus vite que tes sujets d'étude et continue de veiller sur nous comme tu le fais ! Merci également à Patrice pour les discussions et découvertes sportives, course à pied, escalade, ski de fond... tu auras contribué à ouvrir mon univers. Cette partie ne serait pas complète sans parler de toi Michel. Ta gentillesse, ton inépuisable optimisme et ton ouverture ont fait de toi l'un des phares de cette période, que ce soit professionnellement ou personnellement, lors de discussions sur le sens de la vie, le développement durable, sur la selle d'un vélo, des chaussures ou des skis aux pieds ou encore en grim pant le long d'une falaise retenus par une simple corde. Tu m'auras également entrouvert la porte du monde du parapente même si je ne sais pas encore si j'aurai la volonté d'en franchir le seuil. Pour tout cela, merci, garde toi et continue d'illuminer la voie de ceux qui, pour un temps ou plus, croisent la tienne.*

*Il m'est nécessaire ici de parler également des autres doctorants qui ont partagé cette aventure avec moi. Nombreux sont ceux d'entre vous que je considère désormais comme des amis qui me sont chers. Je ne pourrai pas tous vous mentionner et n'arriverai sans doute pas à vous rendre justice mais je vais essayer. Parmi ceux des autres équipes que j'ai le moins côtoyés je pense que je retiendrai particulièrement deux personnes. Mathilde, ton enthousiasme et ta bonne humeur sont une force qui fait de toi un élément cohésif fort. Je suis sûr que tu es et seras un élément important de notre grande famille de doctorants. Mathias, ton sourire et ta force tranquille font de toi, j'en suis certain, un pilier dans la vie de ceux qui te sont proches.*

*J'aurais vu passer quelques personnes plus ou moins volubiles dans mon bureau ; Amin, Massato je suis sûr que je le laisse entre de bonnes mains et je vous souhaite le meilleur pour le chemin qu'il vous reste à parcourir. Prenez soins de vous, de vos familles et de celui, ou celle, qui me remplacera !*

*Je tiens aussi à remercier tous les «vieux» doctorants qui étaient là à mon arrivée et qui ont partagés avec moi leur bonne humeur et leurs conseils lors de mes premiers bords. Théo qui m'a accueilli dans ce bureau avec son éternel sourire et son énergie habituelle. La fin de nos (tes ?) discussions cinématographiques et vitupérations respectives plus ou moins audibles devant notre ordi ont laissé un silence dans le bureau. D'autres ont pris notre place pour les TP GI et je suis sûr que la relève continuera à être fantastique. Tu m'auras fait entrer dans le monde de la course à pied et entraîné avec moi quelques génération de thésards, cette tradition perdure toujours et le peloton continue de s'étendre. Seb, Mélanie, Thibaut et les autres merci pour ces moments de discussion bon enfant, parfois autour d'un verre, vous avez été les premiers à me faire assister à une soutenance. Oriane, ou Baubau, merci pour les moments partagés et m'avoir accueilli pour les épisodes de râlerie surtout après le départ de Théo. Gwen, merci pour avoir accompagné mes premiers pas dans le monde des TP matériaux ; nos parties de tennis endiablées vont sans doute me manquer dans le futur. Morgane, merci pour le soutien et les discussions que ce soit à propos de livres ou de nos vies de g@m3rs. La fin de ton aventure aura été mouvementée mais tu as su en dompter les flots et je suis heureux d'avoir pu garder le contact et de te voir à la barre de ta nouvelle vie. VV, Sib', vous êtes deux compères assez indissociables tant dans ce que vous partagez que pour m'avoir fait plonger dans le monde de l'escalade. Je crois que j'en suis devenu un peu accro et c'est bien grâce à vous qui avez accompagnés mes premiers moves mollassons ! J'espère qu'on aura l'occasion de se recroiser à l'avenir pour grimper, se remémorer des sessions synchrotron (VV) et parler photo (Sib'). Et enfin Juju, la seule avec VV et moi à faire une thèse sur les batteries quand je suis arrivé dans ce monde principalement fait de métallex (le matériau pas de la musique, hein). Ça a été un plaisir de te rencontrer, de te voir t'épanouir après l'adversité et d'avoir notamment partagé ces épopées cyclistes dans lesquelles vous m'avez embarqués.*

*Il me faut également mentionner les aventuriers qui se sont lancés en même temps que moi dans leurs thèses respectives. Julie, ton entrain nous aura tous inspiré, je suis sûr que le futur placo sera quasiment aussi léger qu'un feuille ! J'espère également que les mères d'Abaqus et de Fiji vont bien. Aléthéa, que dire sinon que ton énergie et ta bonne humeur sont fantastiques. Deux thèses en une c'est quelque chose que l'on ne voit pas tous les jours, c'est même grandiose ! Je suis certain qu'où que ton chemin te mènera, que se soit avec des alpagas ou non, tu sauras trouver ta voie et diffuser la joie autour de toi. Alexis, tu es une autre des ces forces tranquilles que j'ai rencontrée durant cette thèse même si quelques éruptions peuvent t'agiter, surtout lorsqu'il s'agit de placer la Compagnie Créole dans un blind test, il paraît, même si je n'ai pas eu l'heur d'assister en personne à ce grand moment de rigolade. Gab', parce que tu es celui avec qui j'ai le plus discuté de choses et d'autres, de tout et de rien, tout au long de ces trois ans, tu seras l'un des premiers à lire ces lignes. Tu es l'une des meilleures personnes qu'il m'ait été donné de rencontrer, considère l'avenir avec sérénité et je suis sûr que la vie te sera clémente.*

*Que seraient ces lignes sans parler des «matelots» qui se sont joints à l'aventure après et que j'ai appris à connaître avec bonheur. Marion et Mathieu (même si ce dernier n'est pas doctorant ;p) merci pour les longues discussions que je garderai en mémoire et tous ces moments de partage et partagés que ce soit à vélo ou en d'autres circonstances. Je vous souhaite le meilleur pour la suite ! Lucile, tous ces moments partagés resteront gravés dans ma mémoire. Merci pour les footings à allure raisonnable, ta force tranquille, ton inébranlable patience et ton sourire. Une thèse, et surtout une thèse sur les batteries, est une bien belle aventure et je te souhaite que la tienne se finisse sous les meilleurs auspices. Je te souhaite*

également le meilleur pour ta vie future et, lorsque j'aurai quitté Lyon, ne reste pas une étrangère s'il te plaît ;) ! Arnaud J, utilisateur émérite des synchrotrons du monde entier tout comme son très estimé directeur de thèse JYB. Merci pour tous ces moments à l'escalade et sur une selle de vélo. Tu m'auras bien conseillé pour entrer dans mon aventure cycliste et j'espère que l'on aura de nouveau l'occasion de pédaler ensemble avec toute la troupe ! Alex, grand gamin et petit bichon à ses heures perdues. Merci pour tous ces moments de défis sportifs, tu es l'un de ceux qui m'aura le plus poussé de ce côté là. Escalade, course, ski, vélo et vie en général, ton endurance et ta bonne humeur à toute épreuve forcent l'admiration. Merci également de m'avoir supporté lors de mes multiples pauses, pendant la réaction notamment. Quentin, grand maestro de la guitare et de la musique, te rencontrer a été un plaisir. J'espère que la vie te réservera de belles surprises et que la malchance dont tu sembles affublé s'estompera totalement. Laurabelle, je suis certain que la relève des TP GI est entre de bonnes mains pour la suite avec Manon et toi. Bon courage pour la suite, je suis sûr que ta thèse se finira en beauté. Manon, ton exubérance et ton énergie mettent de l'animation dans l'équipe, ne te disperse pas sur de multiples sentes ou en tentant de mettre le monde en bouteille avec des si et tout ira pour le mieux ! Merci également à tous les autres pour tous ces bons moments, Maxime (attention pas trop de LoL), Hugo (tu la feras peut-être un jour cette thèse !), Arnaud A et j'en passe. Je ne peux malheureusement pas dire un mot pour tous sinon ce manuscrit doublera de volume...

Je me dois également de remercier tous mes amis qui m'ont soutenu et adressé leurs pensées et encouragement pendant la thèse et la soutenance. Tous les Frappas d'Albi : Didi, Sara, Arnaud, Anna, Papy, Cindy, Julie (et par extension PL) merci pour toutes ces années d'école d'ingé qui me sont précieuses et pour votre amitié qui me l'est tout autant ! Merci également à d'autres, Clémentine que j'ai eu le plaisir de recroiser quelques fois à Lyon et qui avance toujours dans la vie avec autant d'énergie. Mélanie, on aura partagé le début de cette aventure ensemble et même si nos chemins se sont aujourd'hui séparés cela a été un plaisir de passer ces instants avec toi. Merci également à des amis de plus longue date. Alex (et par extension une autre Mélanie) Pour les discussions et les bons moments lors de mes retours sur Rennes. Je ne désespère pas de vous emmener grimper un jour ! Merci aussi à Pierre pour m'avoir soutenu et supporté lors de parties en ligne les soirs et mes retours sur Rennes. Je sais que je ne joue pas assez à PoE, RL ou MHW à ton goût, mais il y a tellement de belles histoires et d'univers à explorer dans d'autres jeux ! Enfin tu t'en rend sûrement compte en m'entendant jouer.

Enfin, il me faut aussi et surtout remercier ma famille pour leur soutien sans faille et leur amour qui m'ont permis d'arriver là où j'en suis aujourd'hui. Sans vous rien n'aurait été possible. Maman, papa merci pour tout, je sais que je ne suis pas rentré très souvent mais nos conversations me rassérénait plus que vous ne pouvez le penser. Élise, Thibault, merci pour votre présence et votre joie, vous illuminez une vie qui serait bien plus terne sans vous. Merci également à tous les autres, mes grands-parents, Anne-Marie et vous tous, vous formez une belle famille. Même si je ne peux tous vous citer vous restez dans mon cœur et je pense à vous.

Voilà, ce fût un moment marquant pour moi d'essayer d'exprimer et de résumer ce que je voulais faire ressortir dans ces lignes. J'espère que nos routes se croiseront bientôt de nouveau (et même souvent), promis je vais essayer de donner des nouvelles, contrairement à mon habitude ! Et bon courage à ceux qui finissent et tous les autres encore en chemin vers la soutenance à l'heure où j'écris ces lignes. En un mot : merci ! ... à tous.





# Résumé

Cette étude porte sur la compréhension du lien existant entre l'architecture microstructurale et les propriétés effectives de conductivité dans les électrodes des batteries Li-ion.

Les batteries Li-ion sont très intéressantes pour des domaines tels que la motorisation électrique. En effet, elles présentent une grande densité d'énergie et de puissance ce qui en fait de bons substituts pour les moteurs thermiques. Cependant, même si elles sont maintenant assez largement utilisées dans beaucoup de domaines, il y a toujours besoin d'en optimiser les performances. Ceci passe par une meilleure compréhension de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives pour réduire l'écart entre théorie et pratique.

L'attention est portée ici sur les électrodes positives des batteries lithium-ion. Les caractéristiques tridimensionnelles telles que la percolation des phases, leur tortuosité ou encore leurs dimensions caractéristiques ont un fort impact sur les propriétés à l'échelle macroscopique. Leur étude nécessite l'utilisation de techniques d'imagerie 3D comme la tomographie aux rayons X et la tomographie sériée par faisceau d'ions focalisés et MEB (FIB/SEM) pour obtenir des données quantitatives et en interpréter les propriétés de transport de charge.

Ces volumes sont alors traités (segmentation et analyses morphologiques) et utilisés comme base pour des simulations numériques. La méthode FFT (Fast Fourier Transform) avec opérateur de Green « discret » est choisie. Ces simulations permettent, soit de remonter aux propriétés de conduction électrique des phases, à partir de la mesure de la conductivité de l'électrode, par méthode inverse, soit de prédire la conductivité effective de l'électrode, en utilisant des propriétés mesurées expérimentalement sur les phases prises séparément.

Les microstructures 3D numériques peuvent également être altérées afin de prédire l'impact, sur ses propriétés effectives, de changements de composition dans la formulation de l'électrode.

De nouveaux outils consacrés à la meilleure compréhension de la relation entre microstructure, propriétés effectives et performance des batteries lithium-ion sont développés.



# Table des matières

Liste des écoles doctorales	i
Remerciements	iii
Résumé	vii
Table des matières	ix
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xxi
Introduction	1
<b>1 Bibliographie</b>	<b>7</b>
1.1 Présentation des batteries Lithium-ion et de leurs électrodes positives . . . . .	7
1.1.1 Les batteries lithium-ion . . . . .	7
1.1.2 Électrodes positives de batteries Lithium-ion . . . . .	9
1.2 Méthodes d’acquisition de microstructures réelles d’électrodes . . . . .	11
1.3 Paramètres morphologiques décrivant la microstructure et issus de l’analyse des acquisitions de tomographie RX et FIB/SEM. . . . .	12
1.4 Méthodes de simulation et modélisation généralement utilisées . . . . .	18
1.5 Conclusion . . . . .	20
<b>2 Matériaux et méthodes</b>	<b>21</b>
2.1 Les électrodes du projet ; description générale et dénominations . . . . .	21
2.2 Observations 2D par imagerie électronique à balayage des électrodes . . . . .	23
2.3 Tomographie ; acquisition de microstructures réelles en 3D . . . . .	25
2.3.1 Tomographie aux Rayons X . . . . .	25
2.3.2 Tomographie par faisceau d’ions focalisés et microscopie électronique à balayage . . . . .	27
2.4 Conclusion . . . . .	32
<b>3 Présentation générale des outils numériques et définitions utilisés</b>	<b>33</b>
3.1 Outils d’analyse d’images . . . . .	33
3.1.1 Érosion/dilatation . . . . .	34
3.1.2 Labelling 3D . . . . .	34

---

3.1.3	Dilate label pairs . . . . .	34
3.1.4	Local Thickness . . . . .	36
3.1.5	Calcul de distances le long de surfaces . . . . .	37
3.1.6	Les zones d'influence par enveloppes convexes . . . . .	38
3.1.7	Mises en pratique . . . . .	39
3.2	Tortuosité géométrique; définition et méthodes de calcul . . . . .	39
3.2.1	Principe du calcul de base . . . . .	40
3.2.2	Tortuosité moyenne . . . . .	43
3.2.3	Tortuosité locale . . . . .	44
3.3	Notion de Volume Élémentaire Représentatif et outil statistique pour l'évaluer . . . . .	45
3.4	Simulations par transformées de Fourier rapides . . . . .	46
3.5	Conclusion . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Analyses de la microstructure à l'échelle du film d'électrode</b>	<b>49</b>
4.1	Imagerie des électrodes à différentes échelles et vues qualitatives . . . . .	49
4.2	Macro défauts dans les électrodes . . . . .	51
4.3	Effets de la fabrication et du calandrage sur la fragmentation des clusters de NMC	51
4.4	Conclusion . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Analyses de la microstructure à l'échelle locale à partir des volumes FIB/SEM</b>	<b>59</b>
5.1	Segmentation des volumes FIB/SEM . . . . .	59
5.1.1	Artefacts . . . . .	60
5.1.2	Méthode de segmentation et post-traitement . . . . .	62
5.2	Analyses microstructurales poussées . . . . .	65
5.2.1	Mesures génériques : fractions volumiques; percolation et tortuosité des différentes phases . . . . .	65
5.2.2	Paramètres microstructuraux impactant le transport ionique . . . . .	71
5.2.3	Paramètres microstructuraux impactant la conduction électronique . . . . .	80
5.3	Comparaison et analyses pour les électrodes du projet; synthèse des résultats . . . . .	85
5.3.1	Comparaisons entre électrodes de la série NAX . . . . .	87
5.3.2	Comparaisons par rapport aux électrodes de la série NAXb . . . . .	88
5.3.3	Résumé . . . . .	90
5.4	Conclusion . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Simulation numérique de la conductivité électronique d'électrodes à base de LFP et NMC<sub>111</sub></b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>Simulation des propriétés effectives de conduction pour des électrodes à base de NMC<sub>532</sub> (projet ANR Pepite)</b>	<b>107</b>
7.1	Simulation des propriétés de conductivité électronique effectives . . . . .	107
7.1.1	Cas du NMC seul . . . . .	108
7.1.2	Cas des électrodes NAX et NAXb . . . . .	114
7.1.3	Cas des électrodes à morphologies modifiées numériquement . . . . .	115
7.1.4	Comparaison avec des modèles analytiques . . . . .	121
7.2	Simulation de la conductivité ionique effective . . . . .	122
7.2.1	Cas des électrodes NAX et NAXb . . . . .	122
7.2.2	Cas des électrodes à morphologies modifiées numériquement . . . . .	124

7.3	Évaluation de la représentativité des volumes utilisés . . . . .	130
7.3.1	Cas du volume NA3 . . . . .	130
7.3.2	Cas du volume NA2b . . . . .	132
7.3.3	Synthèse . . . . .	133
7.4	Le compromis entre conductivité électronique et conductivité ionique. . . . .	133
7.5	Conclusion . . . . .	134
<b>8</b>	<b>Pistes d'amélioration et réflexions sur les limites de la segmentation automa-</b>	
	<b>tique</b>	<b>137</b>
8.1	Les possibilités offertes par le FIB plasma . . . . .	137
8.2	Le cas du FIB couplé à de l'imagerie EDX . . . . .	139
8.3	Génération d'électrodes totalement numériques . . . . .	141
8.4	Utilisation des enveloppes convexes pour examiner la zone d'action des agglomé-	
	rats de CB/PVdF . . . . .	142
8.5	Les limites de la méthode de segmentation . . . . .	144
8.6	Conclusion . . . . .	149
	<b>Conclusion</b>	<b>151</b>
<b>A</b>	<b>Description détaillée de la méthode de segmentation : des images FIB/SEM</b>	
	<b>brutes à la microstructure segmentée</b>	<b>155</b>
A.1	Pré-traitements et nettoyage des images . . . . .	155
A.2	Étapes préparatoires à l'utilisation de la macro Fiji . . . . .	157
A.3	Utilisation de la macro Fiji : séparation entre porosité et matière . . . . .	158
A.4	Étapes finales : séparation des phases et finalisation . . . . .	159
<b>B</b>	<b>Compositions massiques des différents volumes de simulation</b>	<b>161</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>165</b>



# Table des figures

1	Émissions globales de gaz à effet de serre et effets sur l'augmentation de température suivant différents scénarios. [noa18] . . . . .	1
2	Accroissement des températures dans les villes européennes par rapport au 20 <sup>ème</sup> siècle, moyenne autour de 1°C. [noa18] . . . . .	2
3	Évolution des émissions de gaz à effet de serre pour différents domaines dans l'Union Européenne. [noa16] . . . . .	3
4	Comparaison de différentes technologies de batteries en fonction de leurs énergie et puissance spécifiques selon les données de [CHA 15]. . . . .	4
5	État et prédictions de la production et de la demande mondiale de batteries et de véhicules électriques avec le rôle joué par l'Union Européenne dans la fabrication des batteries. [noa19] . . . . .	5
1.1	Illustration de la structure de cellules unitaires commerciales tirée de [CHO 16]. . . . .	8
1.2	Schématisation d'une cellule unitaire de batterie lithium-ion et des transferts s'y déroulant lors de la décharge. . . . .	9
1.3	Schématisation de la microstructure composite d'une électrode positive de batterie lithium-ion. . . . .	10
2.1	Vues qualitatives des différentes échelles d'observation pour une électrode positive de batterie lithium-ion. a) extrait d'un volume de tomographie RX, b) Vue MEB globale d'une cross-section d'électrode, c) et d) Champs de vue larges au MEB d'une électrode positive de batterie lithium-ion aux électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) respectivement, e) f) et g) sont des extraits de volume FIB/SEM (images SE, BSE et segmentée). . . . .	22
2.2	Exemple de champ de vue accessible par cross-section pour des images 2D. . . . .	24
2.3	Schématisation du principe de fonctionnement d'un tomographe de laboratoire. . . . .	26
2.4	Schématisation du principe de fonctionnement d'un tomographe synchrotron. . . . .	27
2.5	Schéma de principe de l'acquisition FIB/SEM. . . . .	28
2.6	(a) Schéma de principe du polissage ionique. (b) Exemple de montage d'échantillon sur un masque en titane, l'échantillon est la partie noir et la laque d'argent la matière argentée brillante. . . . .	29
2.7	Schéma explicatif concernant les dépôts carbone et tungstène ainsi que leur utilité dans la préparation de l'échantillon. . . . .	31
2.8	(a) Exemple de cross-section après préparation finale. (b) Schéma de l'enchaînement des tranchées de préparation. . . . .	32



3.1	(a) Image binarisée d'origine. (b) Image après dilatation (zone verte) et érosion (zone bleue). . . . .	34
3.2	(a) Image binarisée d'origine (b) Image après labelling 3D, chaque couleur est un label distinct. . . . .	35
3.3	Exemple de processus de dilate label pairs "basique". De gauche à droite, (a) la microstructure initiale, (b) la phase gris foncé (CB/PVdF) après labelling 3D et (c) le résultat du dilate label pairs sur la phase labellisée. Chaque plage de couleur de l'image de droite représente le domaine d'influence des labels correspondant (même couleur) sur l'image centrale. . . . .	35
3.4	Exemple de processus de dilate label pairs avec une phase bloquante. De gauche à droite, (a) la microstructure initiale, (b) la microstructure après labelling 3D (le label couleur crème représente la phase bloquante) et (c) le résultat du dilate label pairs sur la microstructure labellisée. Chaque plage de couleur de l'image de droite représente le domaine d'influence des labels correspondant (même couleur) sur l'image centrale. . . . .	36
3.5	Illustration en 2D du principe de l'algorithme de <i>local thickness</i> présent dans Fiji.	36
3.6	Illustration des différentes étapes de la méthode de calcul des distances le long de la surface des clusters de NMC. a) Microstructure initiale, en blanc le matériau actif, gris le CB/PVdF et noir la porosité. b) Résultat du labelling 3D pour la phase de PVdF/CB avec le matériau actif souligné en blanc. Chaque couleur (label) correspond à un agrégat 3D distinct de CB/PVdF. c) Carte de distance euclidienne dans la phase de porosité. d) Résultat de la segmentation de la carte de distance avec le matériau actif souligné en blanc. e) Microstructure de départ pour le dilate label pairs avec le matériau actif et la partie segmentée de la carte de distance sous le même label qui sera considéré comme inaltérable. f) Résultat de l'étape de dilate label pairs. . . . .	38
3.7	Exemple de visualisation résultant du calcul d'enveloppes convexes pour des agglomérats de PVdF/CB. . . . .	39
3.8	Illustration de la définition de la tortuosité géométrique. Le chemin représenté est ici le plus court entre les deux plans. . . . .	40
3.9	Illustration de la notion de voisinage entre voxels. . . . .	41
3.10	Illustration des différents types de fronts de propagation qui peuvent être obtenus avec les différents algorithmes, de gauche à droite : Breadth first Search, Dijkstra et A* [noa]. Le point de départ est au centre de la zone et la cible en haut à gauche.	43
3.11	(a) Exemple d'une carte de distance obtenue sur une microstructure test avec la méthode de tortuosité moyenne et une mesure de distance euclidienne. (b) Exemple d'une carte de distance obtenue sur une microstructure test non percolée.	44
3.12	Exemples de cartes de distance obtenues avec la méthode de tortuosité locale sur une microstructure test, de gauche à droite : (a) à partir du bord gauche, (b) à partir du bord droit, (c) somme des deux autres. . . . .	45

4.1	Vue générale des différentes échelles des électrodes étudiées ici. L'échelle 1 est l'un des champs de vue les plus globaux, il permet de capturer l'entièreté de l'épaisseur de l'électrode et les éléments macroscopiques. Dans l'image MEB $E$ indique l'électrode et $CC$ le collecteur de courant. L'échelle 2 peut être considérée comme une échelle mésoscopique à partir de la cross-section MEB permettant d'avoir accès à une image plus détaillée de la microstructure complexe de l'électrode. L'échelle 3 est l'échelle la plus fine de cette étude avec les volumes FIB/SEM et une carte EBSD des grains unitaires composant les clusters de NMC (seule une zone centrée sur un cluster est présentée ici). . . . .	50
4.2	a) Exemple d'un extrait de volume de tomographie RX à une résolution de $0,3\mu\text{m}$ de taille de voxel. b) exemple de résultat provenant du <i>local thickness</i> sur la phase de NMC. c) regroupe les projections des plus grosses hétérogénéités sur un plan parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au collecteur de courant. Le bleu représente la phase de NMC et le rouge le duo porosité CB/PVdF. d) Présente un champ de vue large de cross-section d'électrode montrant la présence d'importants agglomérats de CB/PVdF repérés par les cercles rouges. Les données présentées proviennent de l'électrode NA2. . . . .	52
4.3	a) Extrait d'un volume de XRCT de la poudre de NMC brute. b) Distribution de taille des clusters de NMC mesurée après segmentation, séparation watershed et calcul du diamètre équivalent. c) Carte EBSD montrant les grains unitaires au sein d'un cluster de NMC, la carte à été zoomée afin de se concentrer plus précisément sur un seul cluster, la zone analysée étant plus large. d) Caractérisation du diamètre équivalent des grains dans les clusters de NMC au travers de la distribution de population. . . . .	54
4.4	Exemple de cross-sections utilisées (images MEB) pour la caractérisation de la fragmentation des clusters de NMC. a) NA4, b) NA3, c) NA2, d) NA2b, e) NA7, f) NA7b, g) et h) sont des exemples de zones contenant une ségrégation importante de CB/PVdF réduisant localement l'effet de fragmentation, cas de NA2b et NA7b respectivement. . . . .	55
4.5	(a) Distributions volumique du NMC en fonction des diamètres équivalents des clusters. Les distributions sont normalisées par le volume total des clusters dans l'échantillon. (b) Distributions cumulées. . . . .	56
4.6	(a) Ratio du nombre de clusters fracturés sur le nombre de clusters non fracturés. (b) Fraction de clusters fragmentés en fonction de la densité de l'électrode. . . .	56
5.1	Exemple de résultats bruts après l'acquisition FIB/SEM, (a) extrait du volume SESI, (b) extrait du volume BSE. La couche supérieure correspond aux dépôts de protection <i>cf.</i> figures 2.7 et 5.4. Les images sont extraites des données pour l'électrode NA2b. . . . .	60
5.2	Exemple de résultat du processus de correction de l'effet de drapé. Sur la gauche (a) se trouve l'image initiale, en haut à droite (b) le bruit soustrait et en bas à droite (c) le résultat du processus. Les images sont extraites des données pour l'électrode NA2b. . . . .	61
5.3	Exemple de zone de gradients dans les porosités dues au <i>shine through artifact</i> . L'image est extraite des données pour l'électrode NA2b. . . . .	62

5.4	Exemple de zone centrée autour des marques dans les dépôts et utilisée pour le réaligement des volumes FIB/SEM. Le réaligement se fait à partir de ces informations seules pour être optimisé. Extrait des données BSE pour l'électrode NA2b. . . . .	63
5.5	Exemple de résultat du processus de nettoyage du bruit de fond avec VSNR. L'image initiale (a) se trouve sur la gauche, en haut à droite (b) le bruit de fond et en bas à droite (c) le résultat du nettoyage. Les images sont extraites des données pour l'électrode NA2b. . . . .	64
5.6	Vues 3D des volumes FIB/SEM segmentés utilisés dans cette étude. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b. . . . .	66
5.7	Fraction de clusters fragmentés, déterminée sur des coupes d'électrodes observées au MEB, en fonction de la surface spécifique (en $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ de NMC) de la phase NMC calculée sur les volumes FIB/SEM. . . . .	69
5.8	Visualisation de l'état de percolation de la phase de CB/PVdF dans les volumes FIB/SEM. L'agglomérat présentant le plus gros volume (percolant si au dessus du seuil) est représenté en vert et les autres en rouge. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b. . . . .	70
5.9	Schéma explicatif de la méthode de séparation des différents types de porosité. Les flèches colorées se réfèrent au type de porosité dans le résultat final (image à droite dans la section supérieure). Le vert est pour la porosité ouverte/micrométrique, le bleu pour celle délimitée par le CB/PVdF, le rouge pour celle définie par le NMC et le noir pour la porosité close. L'image initiale est visible à gauche de la section supérieure. Les images sont extraites des données pour l'électrode NA2b. . . . .	74
5.10	Exemple d'histogramme de la tortuosité locale dans un volume avec, en encart, la visualisation en 3D des chemins les plus représentatifs de la tortuosité (fourchette à $\pm 1\%$ autour du maximum de l'histogramme). Le vert est pour la porosité ouverte et le bleu pour la porosité confinée par le CB/PVdF, les données sont extraites de l'électrode NA2b. . . . .	75
5.11	Histogrammes des tortuosités locales (à gauche) pour les porosités totale, micro-métrique et confinée par le CB/PVdF et les vues 3D correspondantes (zones de tortuosité à $\pm 1\%$ autour du pic) sur la droite. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b. Pour les vues 3D, le collecteur de courant est sur la face frontale et le séparateur sur la face arrière (flèches sur la vue du volume NA2). La porosité confinée par le CB/PVdF n'est pas représentée pour les volumes NA2 et NA3 car elle ne percole tout simplement pas ici. . . . .	78
5.12	Vue schématique des différents types de chemins de conduction qui peuvent être trouvés dans les électrodes de batterie lithium-ion. La phase blanche symbolise le NMC, la grise le CB/PVdF et la noire la porosité. La flèche en pointillés sur le schéma de droite illustre un chemin moins conducteur car intersectant au moins un joint de grain au contraire de celle de gauche en trait plein. . . . .	81
5.14	Vue 3D d'un cluster de NMC et de ses interfaces avec le CB/PVdF (en rouge) et les autres clusters de NMC (vert), le reste de la surface est en contact avec la porosité. L'échelle est en voxel, $1\text{voxel} = 10 \times 10 \times 10 \text{nm}^3$ . Les données sont extraites de l'électrode NA2b. . . . .	82

5.13	Illustration des processus de dilatation utilisés sur les volumes FIB/SEM pour calculer les distances minimales entre agglomérats de CB/PVdF voisins. (a) Étape initiale avec les sous volumes de CB/PVdF labellisés (couleurs), le NMC est en blanc cassé et la porosité en noir. (b) Résultat de la dilatation au travers de la porosité. Les frontières initiales des sous volumes sont soulignées par les bordures blanches dans l'image, certaines peuvent ne pas être visibles car hors plan. (c) Structure initiale pour calculer les distances le long des surfaces de NMC. (d) Résultats après croissance dans (c). Les images sont extraites des données pour l'électrode NA3. . . . .	83
5.15	Distributions des distances minimales calculées entre agglomérats voisins de CB/PVdF au travers de la porosité pour les différents échantillons. . . . .	84
5.16	Distributions des distances minimales calculées entre les clusters de CB/PVdF le long des surfaces de NMC (distances entre les interfaces NMC / CB/PVdF). . . . .	85
5.17	Participation de chaque type de porosité (à la porosité totale) et surface spécifique de NMC totale pour chaque électrode étudiée. . . . .	86
5.18	Interconnectivités (surfaces de contact) de toutes les phases considérées (porosités et CB/PVdF) avec celle de NMC. Les surfaces sont données par unité de volume de NMC. . . . .	86
5.19	Interconnectivités (surfaces de contact) de toutes les phases considérées (porosités et CB/PVdF) avec celle de NMC par rapport à la surface spécifique totale de NMC. . . . .	87
7.1	Exemple de volume utilisé pour imiter NA0, le NMC est en blanc et la porosité transparente (volume provenant de l'électrode NA2 après élimination de la phase de CB/PVdF). . . . .	109
7.2	Représentation 2D du champ de densité de courant à partir de tranches différentes prises dans le volume de simulation issu de NA2 avec la microstructure 3D associée. Les lignes de couleur indiquent la direction des tranches dans le volume 3D. Celles-ci sont prises à différentes profondeur dans le volume, une sur le devant, une au milieu et la dernière vers l'arrière. . . . .	110
7.3	Distribution des densités de courant pour les volumes de simulation issus de NA2 et NA3. . . . .	111
7.4	Exemple de modification de la fraction volumique de PVdF/CB dans les volumes FIB/SEM, le blanc représente la phase de NMC, le noir la porosité et le gris le CB/PVdF. (a) érosion du CB/PVdF les contacts avec le NMC sont gardés, (b) microstructure initiale et (c) dilatation du CB/PVdF. Les figures (d), (e) et (f) correspondent respectivement à des zooms des figures (a), (b) et (c) illustrant la disparition / conservation des interfaces par les processus de modification de la phase de CB/PVdF. Les images proviennent des modifications du volume NA2b : (a) et (d) après érosion (2,7% de CB/PVdF) ; (b) et (e) volume initial (8,2% de CB/PVdF) et (c) et (f) après dilatation (11,2% de CB/PVdF). . . . .	117

7.5	Évolution de la conductivité effective des volumes FIB/SEM en fonction des modifications apportées sur la fraction volumique de PVdF/CB. Si rien n'est précisé la modification se fait par dilatation de la phase (augmentation de la fraction volumique). Une érosion correspond à une diminution de la fraction volumique, (nr) signifie que la modification et la simulation ont été conduites sur un volume non rescale (échelle initiale). De gauche à droite et de haut en bas : tous les volumes ; les volumes de la série NAX ; les volumes de la série NAXb ; comparaison entre NA2 et NA2b ; comparaison entre NA7 et NA7b et résultats des érosions comparés aux dilatations. À chaque fois le premier point de la courbe de dilatation correspond au volume initial non modifié. . . . .	119
7.6	Illustration des différences de densité de courant entre un volume non percolé (NA3) et un volume percolé (NA7b). (a) et (b) Coupes du champ de densité de courant respectivement dans le NMC et le CB/PVdF prises au même endroit dans l'électrode NA3. (c) et (d) Même chose que pour (a) et (b) dans NA7b, (c) NMC et (d) CB/PVdF. (e) Comparaison des histogrammes de densité de courant dans le NMC pour NA3 et NA7b. (f) Comparaison des histogrammes de densité de courant dans le CB/PVdF pour NA3 et NA7b. Les histogrammes sont zoomés sur la fenêtre de variation principale de la population. . . . .	120
7.7	Évolution des estimations analytiques (Voigt, Reuss, autocohérent) avec la fraction volumique de CB/PVdF. La fraction volumique de NMC est fixé à 67,5%. La fraction volumique de NMC pour NA2b est à 68,6 . . . . .	122
7.8	Évolution des conductivités ioniques effectives estimées par FFT et calculées avec la loi de Bruggeman ( <i>cf.</i> équation 7.1) en fonction de la porosité. . . . .	125
7.9	Illustration des différences de densité de courant (coupes 2D) entre les volumes FIB/SEM sur des coupes issues des résultats de FFT et comparaison des histogrammes de densité de courant sur tout le volume. (a) NA2, (b) NA3, (c) NA7, (d) NA2b, (e) NA7b, (f) histogrammes zoomés sur la fenêtre de variation principale de population. Le blanc englobe les phases de NMC et CB/PVdF dans les coupes 2D. . . . .	126
7.10	Illustration de la présence de «zones mortes» dans des coupes 2D du champ 3D de densité de courant issu du calcul FFT pour le volume NA7b. . . . .	127
7.11	Variation de la conductivité ionique pour les volumes issus du FIB/SEM et modifiés numériquement en fonction de leur porosité. . . . .	129
7.12	Volume NA3. (a) Évolution de la conductivité effective normalisée calculée par FFT sur tous les sous volumes (la valeur de référence est la conductivité du volume total (niveau 1)) en fonction de la taille du volume de simulation. (b) Évolution de la variance avec l'inverse de la taille du volume. . . . .	131
7.13	Volume NA2b. (a) Évolution de la conductivité effective normalisée calculée par FFT sur tous les sous volumes (la valeur de référence est la conductivité du volume total (niveau 1)) en fonction de la taille du volume de simulation. (b) Évolution de la variance avec l'inverse de la taille du volume. . . . .	132
7.14	Évolution des conductivités électronique et ionique en fonction de la porosité des électrodes. . . . .	134

8.1	Extrait du volume FIB plasma pour NA2. (a) Image aux électrons secondaires (b) Image aux électrons rétrodiffusés. (c) Vue «aérienne» utilisée pour l'automatisation de l'acquisition. . . . .	138
8.2	Extraits d'un volume EDS 3D, a), b) c), d) et e) font référence à la même image. a) Image BSE, b) carte du carbone, c) Image segmentée, d) image SESI, e) carte de l'oxygène. f) Représentation 3D de la segmentation du volume. Le blanc est pour le NMC, le gris pour le CB/PVdF et la porosité est transparente. . . . .	140
8.3	Exemple d'un volume de $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$ avec une taille de voxel de 100nm généré numériquement pour une fraction volumique de NMC de 45%. . . . .	141
8.4	Évolution de la fraction volumique de particules en fonction du temps pour différents critères de recouvrement. . . . .	143
8.5	Exemples d'extremum de génération pour des critères de recouvrement de 0,2 et 0,3. . . . .	143
8.6	Visualisation des enveloppes convexes labellisées pour chaque volume. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b. . . . .	145
8.7	Visualisation des différentes imperfections qui ont été constatée dans les volumes FIB et impactant la bonne marche de la méthode de segmentation automatique. Trois types de défauts sont constatés ici et repérés par des marques de couleurs différentes. . . . .	147
8.8	Variations de la profondeur d'abrasion lors de l'acquisition au FIB, a) NA2, b) NA2b et c) volume non utilisé de NA7. . . . .	148
A.1	Exemple de zone centrée autour des marques dans les dépôts et utilisée pour le réaligement des volumes FIB/SEM. Le réaligement se fait à partir de ces informations seules pour être optimisé. Extrait des données BSE pour l'électrode NA2b. . . . .	156
A.2	Exemples de de paramètres type utilisés pour (a) retirer l'effet de drapé sur les volumes SESI et (b) débruiter les volumes BSE. . . . .	157



# Liste des tableaux

1.1	Diverses compositions disponibles comme matériaux actifs pour les électrodes positives de batteries Lithium-ion . . . . .	11
1.2	Synthèse bibliographique exposant le sujet des articles cités. . . . .	14
2.1	Informations générales sur les propriétés issues des données fabricant . . . . .	22
5.1	Comparaison entre les fractions volumiques mesurées sur les volumes FIB/SEM et celles provenant des données fabricant. . . . .	65
5.2	Dimensions des volumes numériques issus du FIB/SEM . . . . .	65
5.3	Valeurs d'intraconnectivité, surface spécifique de la phase de NMC et totuosité moyenne dans les volumes FIB/SEM étudiés pour les phases concernées. . . . .	67
5.4	Répartition des différents types de porosité pour tous les volumes étudiés. . . . .	76
5.5	Valeurs d'interconnectivité entre le NMC et les différents éléments en contact (porosités et CB/PVdF) pour les volumes FIB/SEM étudiés. . . . .	80
7.1	Mesures expérimentales réalisées sur l'échantillon type NA0 [AGR 20] . . . . .	108
7.2	Résultats des simulations de la conductivité effective d'empilements virtuels de clusters NMC issus des volumes FIB/SEM NA2 et NA3, dont la phase CB/PVdF a été retirée, et dont la fraction volumique en NMC a été augmentée ou diminuée par érosion / dilatation. . . . .	113
7.3	Estimation de la conductivité effective par FFT des volumes FIB/SEM. Les conductivités des phases de NMC et de PVdF/CB sont respectivement prises égales à $0.0057\text{Sm}^{-1}$ et $350\text{Sm}^{-1}$ . L'état de percolation de la phase de PVdF/CB du volume de simulation est également renseigné ainsi que son intraconnectivité et la conductivité effective expérimentale. . . . .	115
7.4	Résultats des modèles analytiques (modèle autocohérent et bornes de Voigt et Reuss) pour les électrodes simulées par FFT et comparaison avec les résultats de simulation. . . . .	121
7.5	Comparaison entre les résultats des simulations FFT pour la conductivité ionique des volumes FIB/SEM et les tortuosités et conductivités effectives calculées en suivant la loi de Bruggeman. Sont également rappelés la tortuosité moyenne et la porosité mesurée sur les volumes. . . . .	124
7.6	Comparaison entre les tortuosités géométriques de la phase de porosité pour les microstructures modifiées autour de la porosité minimale atteinte pour NA2. . .	128
7.7	Résultats des subdivisions pour le volume NA3 . . . . .	130
7.8	Résultats des subdivisions pour le volume NA2b . . . . .	132



8.1	Fraction volumique générée maximale en fonction du critère de recouvrement . . .	142
8.2	Résultats de l'analyse des zones d'influence des agglomérats de CB/PVdF . . . .	144
B.1	Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA2 . . . . .	161
B.2	Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA3 . . . . .	162
B.3	Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA7 . . . . .	162
B.4	Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA2b . . . . .	163
B.5	Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA7b . . . . .	163

# Introduction

Les batteries Lithium-ion sont maintenant une technologie bien connue du grand public. On les retrouve dans de multiples applications du quotidien et notamment dans une vaste gamme d'appareils électroniques nomades allant du téléphone à l'ordinateur en passant par les GPS et l'alimentation de modèles réduits téléguidés. Ce type de batterie ne se contente d'ailleurs pas d'équiper des modèles réduits de voitures électriques puisqu'on le retrouve très fréquemment dans la propulsion de voiture à tailles réelles en tout électrique ou à fonctionnement hybride [AND 15, CHO 16]. Dans le contexte actuel de réchauffement climatique (*cf.* figures 2 et 1), et d'épuisement des ressources fossiles, l'utilisation de moyens de propulsion électriques pour les véhicules semble être une idée prometteuse, d'autant plus que l'on peut voir sur la figure 3 que le domaine des transports a globalement augmenté depuis les années 90. De plus, un rapport de la commission européenne [noa16] impute 73% des émissions de gaz à effet de serre de ce domaine au transport routier en Europe pour 2014. Se tourner vers des moyens de propulsion plus écologiques, et efficient, que le moteur thermique est donc une nécessité. L'électrification des véhicules au moyen de batteries lithium-ion apparaît ainsi comme une bonne alternative car n'émettant localement aucune émission polluante à l'usage. Il reste, bien sûr, la question de l'impact de la production d'électricité, qui peut se révéler très émettrice en gaz à effet de serre dans le cas des énergies fossiles, ou génératrice de déchets dont la gestion pose de nombreuses questions sur le long terme comme pour le nucléaire, mais cela peut varier fortement d'un pays à l'autre. Les batteries ne sont qu'une pierre qui peut contribuer au bâtiment d'une énergie durable moyennant quelques efforts sur l'extraction et le recyclage des matériaux rares nécessaires.

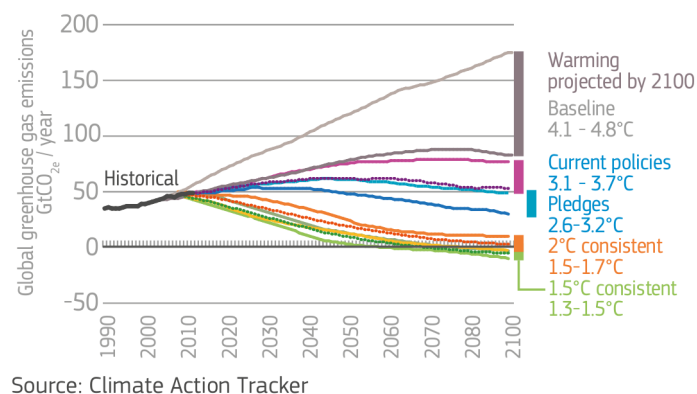
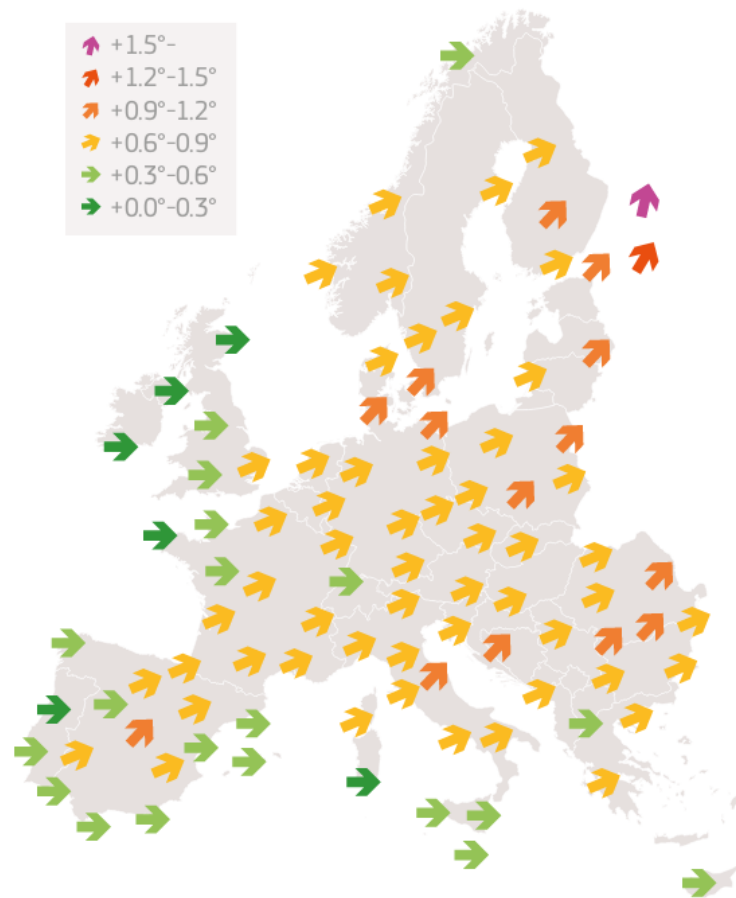


FIGURE 1 – Émissions globales de gaz à effet de serre et effets sur l'augmentation de température suivant différents scénarios. [noa18]



Source: European Data Journalism Network

FIGURE 2 – Accroissement des températures dans les villes européennes par rapport au 20<sup>ème</sup> siècle, moyenne autour de 1°C. [noa18]

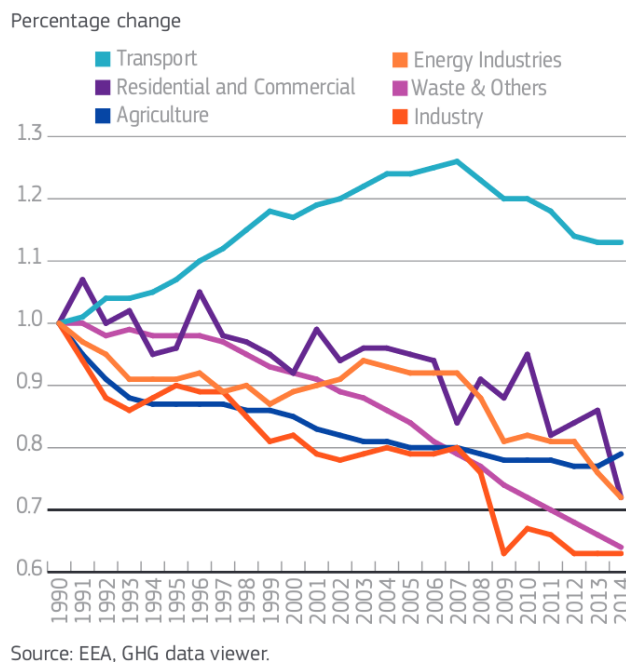


FIGURE 3 – Évolution des émissions de gaz à effet de serre pour différents domaines dans l’Union Européenne. [noa16]

La première mention au concept de batterie lithium-ion peut être vue dans la publication de Yao et Kummer en 1967 [Yun 67] qui démontre la possibilité de diffuser des ions dans de l’alumine beta. Par la suite, la première batterie primaire au lithium ( $\text{LiTiS}_2$ ) fut proposée dans les années 72-74. Cependant, des problèmes de sécurité et des difficultés de production conduisirent à l’abandon de cette technologie. Quelques années plus tard (1979/1980) les premières batteries au LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ) firent leur apparition suivies, en 1983, par des technologies au LMO ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). En 1985 A. Yoshino démontra le concept de batterie Li-ion tel qu’utilisé aujourd’hui avec une électrode carbonée faisant face à une électrode de LCO. Cela permit d’améliorer grandement la sécurité des accumulateurs existants. C’est ainsi qu’au début des années 90, Sony commercialisa la première batterie Lithium-ion. Diverses améliorations firent suite comme l’utilisation de LFP ( $\text{LiFePO}_4$ ) ou d’électrodes en graphite au milieu des années 90 et l’introduction du NMC au début des années 2000. La capacité des batteries lithium-ion s’est ainsi vue multipliée par deux entre 1995 et aujourd’hui.

Cette évolution de la recherche ne s’est bien entendu par entièrement concentrée sur la technologie des batteries lithium-ion, ce qui conduit à un assez large panel de possibilités. De plus, les spécificités requises diffèrent selon l’application visée. Pour un appareil nomade, on attendra plus la possibilité de stockage et la sécurité alors qu’un véhicule électrique attendra en plus une grande capacité de décharge rapide par exemple. La figure 4 illustre cela en comparant les énergie et puissance spécifiques de quelques technologies de batteries. On y voit que les batteries lithium-ion présentent un grand avantage pour des applications automobiles du fait de leur bon compromis entre ces deux grandeurs. Pour prendre un exemple, la technologie zinc-air pourrait permettre une charge / décharge plus rapide mais la capacité embarquée serait trop faible pour

une masse équivalente réduisant donc grandement l'autonomie. En comparaison, les batteries NiMH pourraient être compétitives avec les Li-ion sur ce dernier point mais leur densité de puissance fait que le véhicule manquera de reprise lors des accélérations et la recharge sera sans doute plus lente.

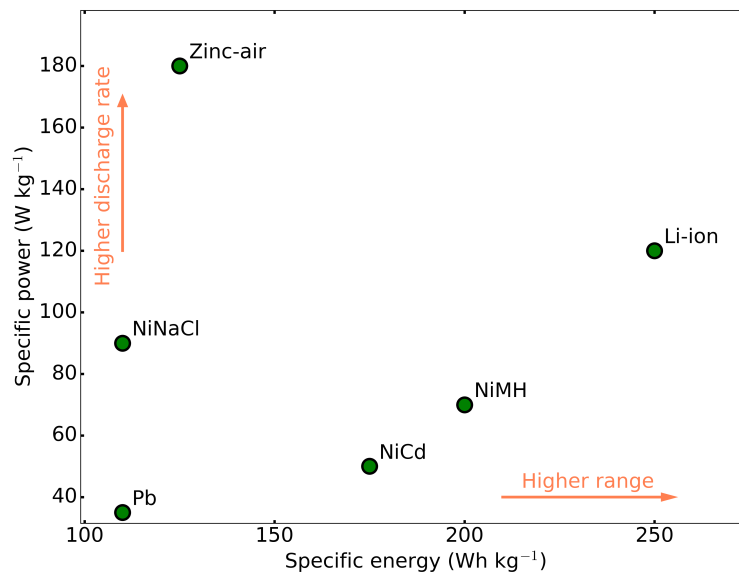


FIGURE 4 – Comparaison de différentes technologies de batteries en fonction de leurs énergie et puissance spécifiques selon les données de [CHA 15].

Aujourd'hui, un peu plus de quatre million de véhicules électriques sont en circulation dans le monde et le volume de vente des batteries Li-ion (dominé par les besoins du transport) ne cesse d'augmenter. Une augmentation très importante est d'ailleurs prévue sur ces deux axes dans les années à venir comme le montre le graphique figure 5. De plus, grâce aux récents efforts portés sur les énergies renouvelables, le coût de celles-ci est passé sous celui des énergies fossiles comme le montre une étude réalisée en Allemagne [noa18]. Le stockage de ces énergies renouvelables va donc également jouer un rôle important sur l'évolution de la consommation de batteries dans les prochaines années. La part de l'Europe dans la production des batteries est actuellement de 3% et son augmentation dans les prochaines années est sujette à questions malgré le lancement de projet de création de *gigafactories* consacrées aux batteries en Europe. La production d'éléments constitutifs et l'assemblage (26%) des électrodes est en effet aujourd'hui quasi totalement sous l'emprise de la Chine comme le signale un rapport de la commission Européenne [noa19]. 71% du marché est de fait occupé par la Chine pour les matériaux d'anode (26% pour le Japon), 71% pour les cathodes (19% et 12% pour le Japon et l'UE) et 51% pour les électrolytes (23% et 9% pour le Japon et l'UE). Les matières premières dont les ressources sont limitées et impactent l'environnement sont extraites dans divers pays comme l'Australie et la Chine pour le lithium (40 et 35%), le Congo pour le cobalt (51%) et la Chine pour le graphite (65%).

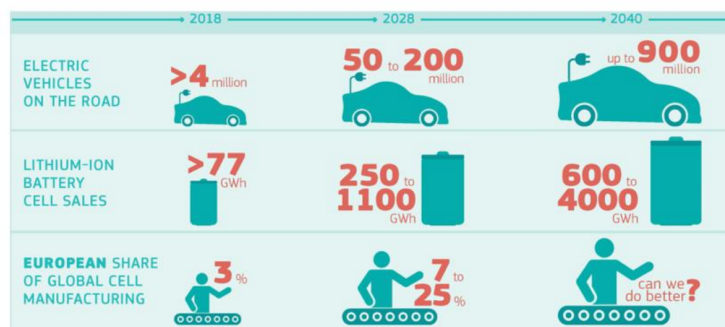


FIGURE 5 – État et prédictions de la production et de la demande mondiale de batteries et de véhicules électriques avec le rôle joué par l’Union Européenne dans la fabrication des batteries. [noa19]

Certaines technologies comme les batteries sodium-ion, lithium-soufre et lithium-air sont en cours de développement pour essayer d’aller vers de meilleures performances mais ne sont pas encore à ce jour viables pour des applications grand public. Leur degré de maturation est cependant différent et les batteries sodium-ion sont plus proches d’une application à grande échelle que les deux autres et la technologie lithium-air est celle qui est encore la plus expérimentale. Les batteries lithium silicium sont une alternative au lithium-ion où le graphite est remplacé par ou mélangé avec le silicium. L’accent est également mis dans la recherche sur le recyclage des batteries lithium-ion afin de pouvoir en extraire certains éléments rares, et souvent menacés de pénurie comme le cobalt et le lithium, et les réinjecter dans la boucle de production. Les principaux moyens de recyclage actuellement étudiés sont l’hydro et la pyro métallurgie. Un rapport européen pointe par exemple que la mise en place d’un réseau efficace de recyclage permettrait à l’UE de sécuriser 10% de ses besoins en cobalt en 2030, soit plus que sa production minière. Le recyclage est de toute façon nécessaire afin d’essayer de stabiliser la boucle de besoin et de production concernant les batteries lithium-ion. Un autre axe envisagé est de donner une deuxième vie aux batteries de véhicules en les reconvertissant pour des applications de stockages stationnaires, par exemple pour la production d’énergie éolienne ou autre. Ce dernier point pourrait permettre de rallonger de quelques années la durée de vie des batteries et d’en gérer plus sereinement le cycle de vie.

En conclusion, les batteries lithium-ion présentent un challenge et un objectif important dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre dans divers domaines dont le transport. Dans ce cadre, certaines performances sont encore à optimiser, comme l’autonomie des véhicules, afin de remplacer les moteurs thermiques. C’est dans cette optique que cette thèse se penche sur l’analyse de la microstructure et la compréhension des mécanismes de transport dans les électrodes des batteries lithium-ion.

Le chapitre 1 va consister en une revue bibliographique présentant les batteries lithium-ion et leurs électrodes positives ainsi que des méthodes d’acquisition pour obtenir des microstructures réelles en 3D, les paramètres morphologiques qui en sont généralement retirés et quelques méthodes de simulation et modélisation qui peuvent être rencontrées. Sont ensuite introduites les électrodes du projet Pepite (projet ANR duquel fait partie cette

thèse) au chapitre 2 de même que les méthodes d'acquisition utilisées afin de capturer des données en 2D (MEB) comme en 3D (tomographie aux rayons X et nanotomographie FIB/SEM). Le chapitre 3 regroupe des descriptions des outils d'analyse d'image couramment utilisés comme bases dans cette thèse. La notion de tortuosité géométrique y est également développée avec une description des algorithmes mis en œuvre. Un outil statistique pour la détermination du Volume Élémentaire Représentatif est présenté afin de pouvoir évaluer la pertinence des simulations par Transformée de Fourier utilisées ici sur les volumes numériques.

Des analyses de la microstructure à l'échelle du film d'électrode sont rassemblées dans le chapitre 4. La microstructure des électrodes à l'échelle plus locale des volumes FIB/SEM est étudiée, et segmentée, dans le chapitre 5. Des paramètres morphologiques particuliers sont utilisés pour évaluer l'impact sur les propriétés de conduction électronique et ionique de ces microstructures 3D.

Le chapitre 6 reprend un article où la conductivité effective électronique de microstructures 3D d'un projet antérieur (LFP/NMC<sub>111</sub>) est étudiée par le biais de simulations FFT.

Les résultats des simulations FFT menées sur les électrodes du projet Pepite (NMC<sub>532</sub>) sont regroupés dans le chapitre 7. Les propriétés de conduction électronique et ionique sont considérées et la représentativité des volumes utilisés évaluée.

Le chapitre 8 est une réflexion sur quelques pistes d'amélioration envisagées durant la thèse ainsi que sur les limitations de la méthode de segmentation des volumes FIB/SEM.

# Chapitre 1

## Bibliographie

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Présentation des batteries Lithium-ion et de leurs électrodes positives</b>	<b>7</b>
1.1.1	Les batteries lithium-ion . . . . .	7
1.1.2	Électrodes positives de batteries Lithium-ion . . . . .	9
<b>1.2</b>	<b>Méthodes d'acquisition de microstructures réelles d'électrodes</b> . . . . .	<b>11</b>
<b>1.3</b>	<b>Paramètres morphologiques décrivant la microstructure et issus de l'analyse des acquisitions de tomographie RX et FIB/SEM.</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>1.4</b>	<b>Méthodes de simulation et modélisation généralement utilisées</b> . . . . .	<b>18</b>
<b>1.5</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>20</b>

---

## 1.1 Présentation des batteries Lithium-ion et de leurs électrodes positives

L'électrode positive est un constituant très important des batteries lithium-ion qu'il convient de concevoir de manière appropriée pour permettre une bonne performance globale de l'ensemble de la batterie. Cette partie s'attachera dans un premier temps à présenter les batteries lithium-ion pour ensuite se concentrer plus précisément sur l'électrode positive.

### 1.1.1 Les batteries lithium-ion

Très prosaïquement, une batterie est un dispositif qui permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique au travers d'une réaction d'oxydoréduction réversible. C'est ce caractère réversible de la réaction d'oxydoréduction qui en font des dispositifs dits secondaires qui les distinguent des piles (dispositifs primaires) où la réaction est irréversible. Une batterie peut ainsi être utilisée à de multiples reprises grâce à des cycles de charge/décharge, alors qu'une fois déchargée une pile devient inutilisable.

Il existe différentes technologies pour les batteries, l'une des plus connues est la batterie au plomb dont la première version rechargeable a été inventée par Gaston Planté en 1859 et dont les évolutions équipent encore nos voitures thermiques traditionnelles. La technologie des batteries lithium-ion est comparativement assez jeune puisque les premiers pas scientifiques remontent



au début des années 1970 avec une première commercialisation par l'entreprise Sony en 1991. Les batteries lithium-ion sont constituées de cellules électrochimiques unitaires assemblées pour former la batterie en elle-même. Ces cellules unitaires peuvent prendre la forme d'enroulements cylindriques ou d'empilements parallélépipédiques selon la façon avec laquelle les différentes couches d'électrodes et de séparateur sont placées dans le casing de la batterie (*cf.* Figure 1.1). C'est au niveau des électrodes que vont se dérouler les réactions électrochimiques. Chaque cellule est ainsi une batterie au sens électrochimique du terme et est constituée de trois parties : l'électrode positive (souvent appelée cathode), l'électrode négative (souvent appelée anode) et un séparateur qui vient s'intercaler entre les deux. Chaque électrode est plaquée sur un collecteur de courant (aluminium pour la positive et cuivre pour la négative) afin de collecter ou distribuer les électrons mis en jeu par les réactions redox. L'ensemble est imprégné par un électrolyte liquide, qui comporte un sel de lithium tel que du  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de solvants organiques aprotiques, dans le cas des batteries lithium-ion. Le séparateur sert ainsi à assurer l'isolation électronique entre les deux électrodes tout en assurant le transfert des ions lithium de l'une vers l'autre via l'électrolyte. Les électrodes positives sont généralement constituées par un oxyde métallique lithié duquel les ions lithium sont extraits lors de la charge et dans lequel ils viennent s'intercaler lors de la décharge ; leur structure sera développée plus en profondeur dans la sous section suivante (1.1.2). Les électrodes négatives sont, quand à elles, généralement constituées par du graphite où les ions lithium viennent se placer lors de la charge et d'où ils sont extraits lors de la décharge.

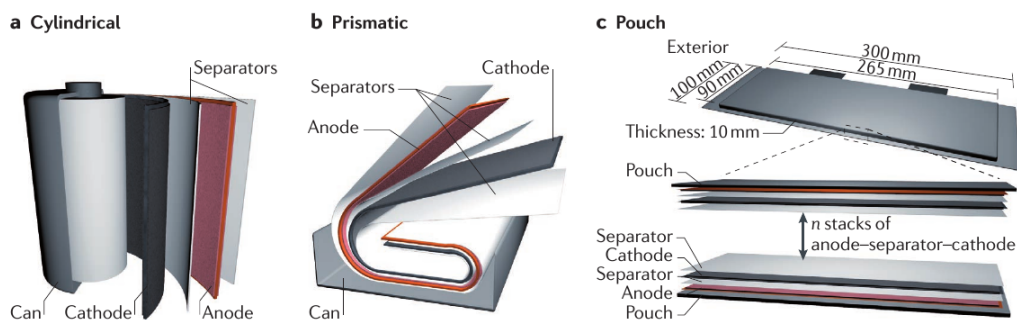


Figure 1 | **Three representative commercial cell structures.** **a** | Cylindrical-type cell. **b** | Prismatic-type cell. **c** | Pouch-type cell. The pouch dimensions are denoted, along with the internal configuration for  $n$  anode-separator-cathode stacks. Images are based on cells provided by SK Innovation.

FIGURE 1.1 – Illustration de la structure de cellules unitaires commerciales tirée de [CHO 16].

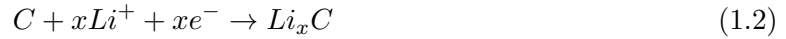
La figure 1.2 synthétise la structure d'une cellule, les transferts d'électrons, d'ions et les demi réactions qui ont lieu lors de la décharge. En symbolisant l'anode par  $A$  et la cathode par  $C$  on peut écrire la réaction électrochimique globale (1.1) comme suit :



L'équation (1.1) se lit de la gauche vers la droite dans le cas de la décharge et inversement lors de la charge. Les deux demi équations qui se déroulent lors de la décharge peuvent donc

s'écrire comme suit.

Au niveau de l'électrode positive (1.2) :



Et au niveau de l'électrode négative (1.3) :

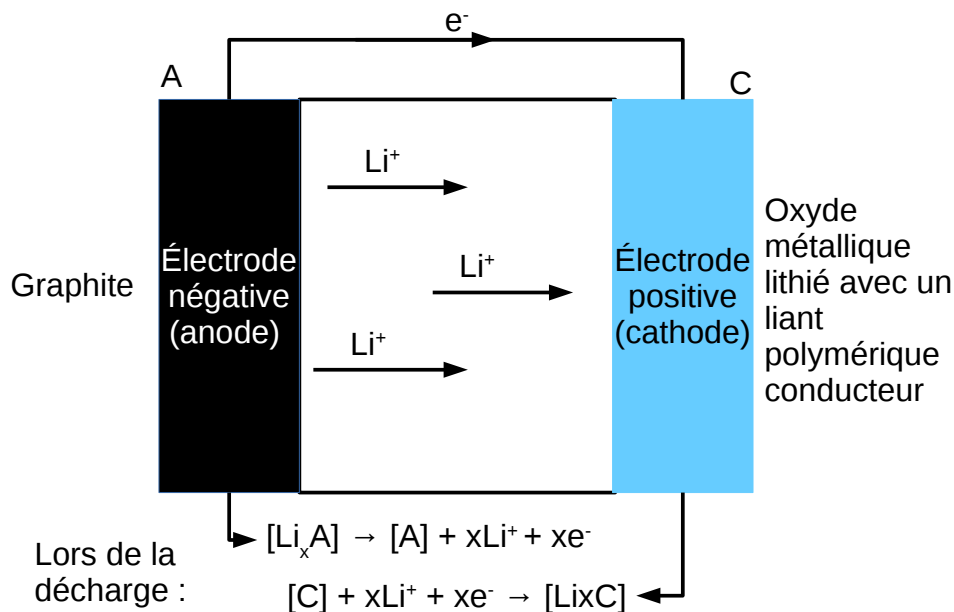


FIGURE 1.2 – Schématisation d'une cellule unitaire de batterie lithium-ion et des transferts s'y déroulant lors de la décharge.

### 1.1.2 Électrodes positives de batteries Lithium-ion

À son échelle, et d'un point de vue matériau, une électrode positive de batterie lithium-ion est un matériau composite poreux présentant un aspect plus ou moins aléatoire. La composition de ce composite est généralement décrite par trois phases. La première est constituée de ce qui est appelé la matière active. Elle se présente sous la forme d'agrégats polycristallins d'oxyde métallique lithié (dont la composition peut varier selon les technologies). La deuxième phase contient un liant conducteur (souvent du PVdF) qui vient assurer la cohésion mécanique de l'ensemble. Ce liant conducteur est généralement coagulé avec un additif conducteur (souvent du noir de carbone aussi appelé *carbon black* CB) que l'on ajoute pour améliorer la conductivité électronique de l'électrode. La percolation de cet additif conducteur dans l'électrode est généralement nécessaire au bon fonctionnement de l'électrode. Cette deuxième phase, formée par le mélange PVdF/CB, appelé aussi par la suite «liant conducteur», devient donc le chemin

préférentiel pour la conduction des électrons. La dernière phase se présente comme une porosité ouverte qui résulte principalement des vides à l'intérieur de l'empilement des particules de matière active. Cette porosité sera, lors du fonctionnement, remplie par l'électrolyte liquide afin d'assurer le transport des ions lithium. Cette microstructure complexe est schématisée dans la figure 1.3.

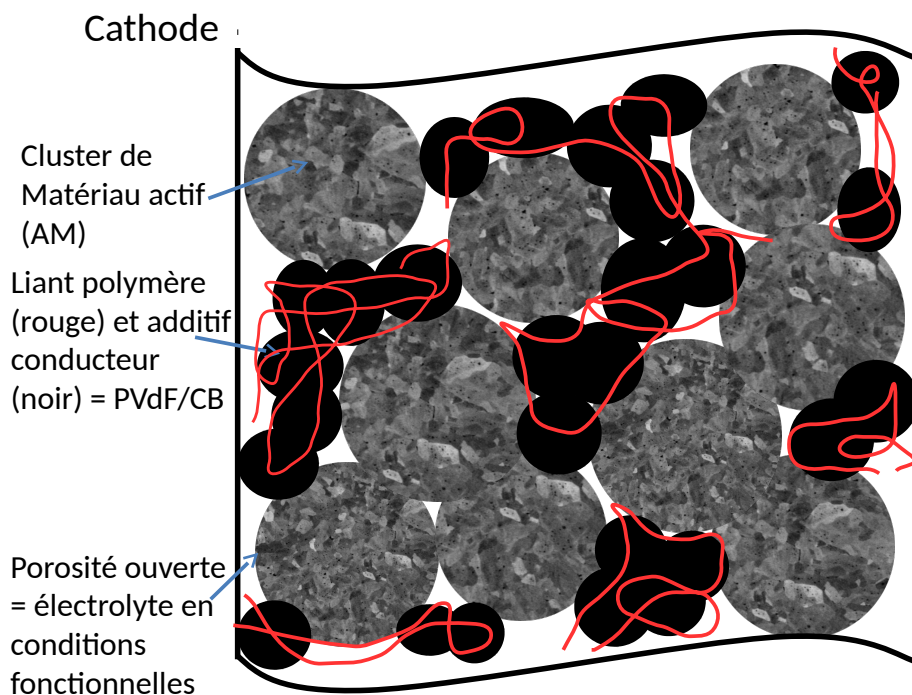


FIGURE 1.3 – Schématisation de la microstructure composite d'une électrode positive de batterie lithium-ion.

Une telle microstructure peut être considérée comme aléatoire par nature et ce aussi de par sa méthode de fabrication. En effet, les agrégats de matériau actif sont dans un premier temps combinés avec le mélange de liant conducteur et d'additif conducteur au sein d'un solvant. Après une étape de brassage, le mélange résultant est déposé sur une feuille métallique qui servira de collecteur de courant lors du fonctionnement. Dans le cas des électrodes positives, il s'agit le plus souvent d'aluminium. L'ensemble passe ensuite par une étape de séchage (évaporation du solvant) combinée avec une compression mécanique appelée calandrage avant d'obtenir l'électrode finale.

Divers matériaux peuvent être utilisés en tant que matériau actif et sont rassemblés dans le tableau 1.1. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive mais a pour but d'illustrer la grande diversité de matériau actif disponible pour les batteries lithium-ion née des efforts de la recherche pour optimiser leurs performances. Certaines électrodes peuvent même combiner plusieurs matériaux actifs.

TABLE 1.1 – Diverses compositions disponibles comme matériaux actifs pour les électrodes positives de batteries Lithium-ion

Nom	Composition
LCO	$\text{LiCoO}_2$
LFP	$\text{LiFePO}_4$
LMO	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
NCA	$\text{LiNiCoAlO}_2$
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
NMC	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,x}\text{Mn}_{0,y}\text{Co}_{0,z})\text{O}_2$

Bien entendu, la microstructure des électrodes positives, que se soit au niveau nano, meso ou macroscopique, a un grand impact sur les propriétés effectives de conduction [BES 17, KAT 14, LIU 16a, MOR 18, ROB 13, ROB 14]. Il faut aussi bien agencer au mieux les différentes phases d'une électrode qu'optimiser leurs compositions pour obtenir les meilleures propriétés effectives possibles. La conductivité ionique dépend ainsi de la phase de porosité (électrolyte) et est principalement impactée par sa fraction volumique et sa tortuosité comme le reflète la loi de Bruggeman généralement admise et utilisée dans la communauté des batteries. Plus la fraction volumique est faible, plus la conductivité sera faible. De même, plus la tortuosité sera grande, plus les ions vont avoir du mal à traverser l'électrode et cela va donc réduire la conductivité effective. En ce qui concerne la conductivité électronique, on peut la modéliser par une loi de type percolation comme celle avancée dans [PAN 17]. Cela traduit le fait que sous le seuil de percolation du mélange CB/PVdF la conductivité électronique sera inhibée par des zones de trop grande résistance (comme le matériau actif, l'électrolyte étant un isolant). Au contraire, une fois le seuil de percolation atteint et dépassé, la conductivité effective électronique va augmenter notablement. Plus la fraction volumique de CB/PVdF sera grande, plus cette conductivité effective sera importante car le CB/PVdF formera des chemins de conduction plus larges et directs.

## 1.2 Méthodes d'acquisition de microstructures réelles d'électrodes

Afin de pouvoir étudier les différentes microstructures que peuvent présenter les électrodes positives des batteries lithium-ion, il convient de capturer leur nature tridimensionnelle et multi-échelle. Pour cela, les techniques d'imagerie traditionnelles ne sont plus efficaces et il faut se tourner vers de nouvelles techniques d'acquisition telles que la tomographie aux rayons X (RX) et l'imagerie électronique à balayage couplée avec un faisceau d'ion focalisé (FIB/SEM).

Durant ces dernières années, l'implémentation de ces deux techniques a ainsi permis d'aborder la quantification de ces microstructures composites d'électrodes. Elles permettent alors de mieux comprendre les propriétés de transport en évaluant quantitativement les paramètres de la microstructure qui influencent les propriétés de transport et par conséquent les performances électrochimiques [CHE 14, EBN 13, END 14, ETI 17, HUT 12, LIU 13, SHE 10, WIL 11, ZIE 14, COO 14]. Les géométries 3D ainsi reconstruites peuvent être utilisées comme données d'entrée pour des modèles électrochimiques à l'échelle de la microstructure [HUT 14, KAS 16, WIE 13, YAN 12, HIG 17]. En combinant de telles approches avec des résultats expé-

rimentaux, il est possible de réduire le temps et les coûts liés au développement de nouvelles batteries avec des performances améliorées comparativement à une approche purement empirique. À ce sujet, ce manuscrit s’attachera principalement à la modélisation des propriétés de transport électronique, propriétés qui sont cruciales vis-à-vis des performances électrochimiques [DOM 01, GRI 16, GUY 06, LAZ 03, MOR 18, NEV 14, SCI 16], mais souvent moins étudiées que le transport des ions dans l’électrolyte. Il est effectivement communément admis, et supposé, que les transports ioniques sont le principal facteur limitant, surtout dans le cadre d’une décharge rapide, au contraire du transport électronique que la présence d’additif conducteur est sensé rendre totalement opérationnel.

Les techniques d’imagerie 3D peuvent fournir une véritable mine d’information sur les microstructures. Un des problèmes majeurs consiste cependant à prendre en considération la présence d’échelles extrêmement différentes au sein d’une même microstructure. Le développement de la tomographie RX a ainsi permis d’obtenir des cartographies 3D de microstructures réelles mais seulement pour la phase de matériau actif du fait de limitations techniques qui rendent la phase de PVdF/CB indiscernable de la porosité en comparaison avec le matériau actif. En effet, la tomographie RX se base sur l’absorption / transmission d’un signal suivant le principe d’une radio (*cf.* chapitre 2). Il y a malheureusement un trop fort contraste d’absorption entre les oxydes métalliques du matériau actif et les phases plus «légères» comme le CB/PVdF et la porosité qui sont alors indiscernables l’une de l’autre. De plus, la phase de CB/PVdF présente des éléments à l’échelle nanométrique qui n’est pas encore couramment atteignable avec un tomographe de laboratoire. Des simulations basées sur des microstructures de tomographie RX ont ainsi été réalisées et peuvent donner de précieuses informations sur le comportement du matériau actif mais ne peuvent pas prendre en compte le rôle de la phase de liant conducteur et d’additif conducteur [COO 14] ce qui est une approximation assez conséquente du fait de son rôle de conducteur principal d’électrons. Il est cependant possible de faire des suppositions sur la présence et la distribution de cette phase pour tenter de la prendre en compte [GRI 16, MIS 18]. La résolution supérieure du FIB/SEM peut être utilisée pour obtenir la microstructure en 3D de la phase mélangeant le liant polymère et l’additif conducteur ainsi que sa relation avec le matériau actif [WIE 15, INO 17].

### 1.3 Paramètres morphologiques décrivant la microstructure et issus de l’analyse des acquisitions de tomographie RX et FIB/SEM.

Beaucoup d’études portant sur les électrodes de batteries se sont concentrées sur le volet électrochimique. Les propriétés géométriques utilisées dans ces études sont souvent réduites aux **fractions volumiques, distribution de taille de particules** et à la **surface spécifique du matériau actif**. Ces propriétés sont mesurées à partir de microstructures acquises par imagerie 3D ou directement à partir de données de fabrication (distribution de taille de la poudre de matière active et composition moyenne de l’électrode).

Les **fractions volumiques** peuvent ainsi être mesurées à partir des compositions massiques et des dimensions de l’électrode ou alors par un comptage direct du ratio de voxels appartenant à la phase dans le volume de tomographie.

Il existe plusieurs façons de calculer des **distributions de taille de particules** à partir de volumes de tomographie. Pour des éléments connectés, il est possible de réaliser des opérations successives d'érosion/dilatation [MAI 07] ou alors de procéder par inclusion de sphères [THI 11, HOL 13, SCI 16, DOU 07]. Cependant, ces méthodes ont leurs inconvénients et ne rendent pas compte de manière précise des tailles de particules dans des cas particuliers tels que la fragmentation ou la fissuration de clusters de matériau actif par exemple. Ce dernier cas est pourtant assez courant et décrit dans [CHE 12, CHE 13]. Il résulte de l'opération de calandrage ou peut survenir suite à la répétition des réactions redox. Dans le but d'évaluer précisément les morphologies des agrégats de matériau actif, certaines études se sont focalisées sur l'analyse géométrique de clusters pris séparément [WIL 11, LIM 12]. Ces approches peuvent être couplées à des simulations numériques pour évaluer la diffusion du lithium ou les sollicitations mécaniques [LIM 12]. Diverses techniques, allant du MET à la tomographie FIB/SEM, permettant d'investiguer la morphologie du AM sur plusieurs échelles sont présentées dans [SCI 16].

La plupart des études prennent aussi en considération la surface spécifique de AM du fait que ce soit un bon indicateur de la surface disponible pour l'insertion et la désinsertion du lithium. Cette surface spécifique est, soit mesurée sur les volumes de tomographie, soit déduite à partir de la distribution de taille en supposant des particules sphériques.

La **percolation** de certaines phases est également un paramètre considéré. On dit qu'une phase percole dans une microstructure si l'on peut trouver au moins un chemin continu dans cette phase qui traverse tout le volume. Dans le cadre de microstructures aléatoires, la théorie de la percolation nous enseigne d'ailleurs qu'une fois le seuil de percolation franchi la phase étudiée est majoritairement formée d'un grand agrégat percolant. La **tortuosité** est un autre paramètre géométrique utilisé qui peut porter à confusion du fait de ses multiples définitions et méthodes de calcul. En effet, la tortuosité peut être calculée géométriquement de diverses manières ou déduite de résultats de simulation (diffusion effective, intrusion de pores...) ou de formules empiriques de type Bruggeman selon l'application visée [TJA 18, CHE 14, GLO 10]. La démarche sera ainsi différente selon que l'on considère des électrons (qui ne diffusent pas au sens propre) ou des ions (qui eux diffusent dans l'électrolyte).

Dans les électrodes lithium-ion, à la fois la conductivité ionique et électronique sont importantes afin d'avoir de bonnes propriétés effectives. La conductivité électronique est souvent considérée comme non restrictive comparée à la conductivité ionique du fait de la différence de plusieurs ordres de grandeur entre les conductivités intrinsèques de l'additif conducteur et de l'électrolyte. Cependant, certaines études se sont penchées sur la conductivité électronique et les paramètres morphologiques qui l'impactent dans les électrodes. La manière qui est peut-être la plus directe pour lier microstructure et conductivité électronique effective passe par des formules type Bruggeman (et dérivées de la loi d'Archie) [GLO 10] et ses paramètres "macro" incluant porosité, tortuosité et fractions volumiques. Cette tortuosité peut être calculée géométriquement par propagation d'un front de distance [CHE 12, KAR 12, CHE 14, LIU 16b], via la moyenne de plusieurs chemins [END 11] ou par des méthodes de propagation aléatoire [INO 17].

La même approche peut être appliquée à l'étude de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives de conductivité ionique mais en calculant la tortuosité à partir de résultats

de simulations de diffusion effective dans le volume et de lois empiriques [COO 14, CHE 14, INO 17, USS 18, ÇE 12, EBN 13, KAS 16, HUT 12, LIM 14]. Une mesure de tortuosité géométrique est toujours possible pour étudier la diffusion des ions à l’instar de la diffusion électronique. Certains travaux introduisent également, couplé à la tortuosité géométrique, un paramètre morphologique appelé **constrictivité** caractérisant les points d’étranglement (goulots) dans les chemins de diffusion et leur impact négatif sur la diffusion ionique [HOL 13, HOL 17, GAI 14]. Cette constrictivité est calculée en mesurant localement le diamètre des chemins de conduction sur les volumes de tomographie et en en extrayant un rayon moyen non contraint et un rayon minimum puis en injectant cela dans une loi de Bruggeman modifiée.

Certaines études sont aussi focalisées uniquement sur la caractérisation de microstructures indépendamment de propriétés physiques étudiées, avec pour but de construire un ensemble de méthodes ou de grilles d’analyses pour comprendre la microstructure et son impact sur les propriétés effectives à partir de volumes provenant d’électrodes réelles [LIU 16b, HUT 12] ou générés numériquement [LAG 18, MIS 18].

Le tableau 1.2 synthétise une grande partie des références bibliographiques citées au regard du matériau d’étude, de la technique d’imagerie utilisée et de leurs spécificités.

TABLE 1.2 – Synthèse bibliographique exposant le sujet des articles cités.

Références	Matériau actif de l’étude	Technique d’imagerie utilisée	Paramètres quantifiés	Spécificité
[SHE 10]	LiCoO <sub>2</sub>	RX	Surface spécifique, porosité, tortuosité (géométrique) et représentativité	Analyse de la représentativité et de sa variation en fonction du paramètre étudié
[WIL 11]	LiCoO <sub>2</sub>	FIB/SEM	Fissuration du AM et forme des agrégats, surface spécifique	Focus sur des clusters de AM isolés avec les joins de grain et le calcul des distances de diffusion du lithium
[HUT 12]	LiCoO <sub>2</sub>	FIB/SEM	Tortuosité, distribution des pores et leur connectivité	Modèles d’homogénéisation et calcul de la conductivité
[YAN 12]	LiCoO <sub>2</sub>	RX	Microstructure 3D (AM et électrolyte)	Simulation de la décharge (diffusion du lithium et potentiel électrique)
[CHE 12]	anode LiVO–2	RX	Microstructure 3D	Effet de l’oxydation et méthode de visualisation

Synthèse bibliographique exposant le sujet des articles cités.

Références	Matériau actif de l'étude	Technique d'imagerie utilisée	Paramètres quantifiés	Spécificité
[LIM 12]	anode $\text{LiC}_6$ et cathode $\text{LiCoO}_2$	RX	Extraction de clusters individuels	Calcul des contraintes mécaniques dans les clusters en fonction du C-rate
[ÇE 12]	SOFC	FIB/SEM	Tortuosité (géométrique), taille de pore, diffusivité	Définition d'outils d'analyse
[EBN 13]	$\text{NMC}_{111}$	RX synchrotron	Distribution de taille de pore	Algorithme de segmentation et de séparation des particules. Étude de la compression. Données disponibles open-source
[LIU 13]	$\text{LiCoO}_2$ et $\text{LiCoO}_2/\text{NMC}_{111}$	RX & FIB/SEM	Représentativité	Représentativité et variations entre électrode cyclées et non cyclées
[WIE 13]	$\text{LiCoO}_2$	FIB/SEM	Microstructure 3D	Modélisation en volumes finis de la diffusion des ions en 3D en fonction du C-rate
[HOL 13, HOL 17]	SOFC	RX synchrotron & FIB/SEM	Tortuosité (géométrique), taille de pore et constrictivité	Définition de la constrictivité et intégration dans une loi d'Archie modifiée
[CHE 13]	$\text{LiCoO}_2$ et NMC	RX	Microstructure 3D	Fissuration et identification des phases carbonées
[CHE 14]	$\text{LiCoO}_2$	RX & FIB/SEM	Tortuosité	Définition d'une technique de mesure par propagation de distance sur les données 3D. Comparaison avec des tortuosités basées sur des méthodes de diffusion



Synthèse bibliographique exposant le sujet des articles cités.

Références	Matériau actif de l'étude	Technique d'imagerie utilisée	Paramètres quantifiés	Spécificité
[END 14]	Anode en graphite	RX	surface spécifique, taille des particules, tortuosité (diffusion)	Identification des limitations dans l'électrolyte
[ZIE 14]	LiCoO <sub>2</sub>	RX	Seuil de conductivité, tortuosité, interface solide / électrolyte	Insertion numérique de la phase de liant avec deux morphologies et son impact sur la conductivité
[COO 14]	LiFePO <sub>4</sub>	RX	Tortuosité	Mesure de la tortuosité basée sur une analogie de transfert de chaleur et étude de son anisotropie
[HUT 14]	LiCoO <sub>2</sub>	FIB/SEM	Microstructure 3D	Visualisation de la phase polymérique avec méthode de segmentation et simulation de la diffusion des ions et de la conductivité électronique
[LIM 14]	anode	RX	VER, porosité, surface spécifique, tortuosité, taille de pore	Comparaison avant et après cyclage
[GAI 14]	SOFC	FIB/SEM	Porosité, tortuosité et constrictivité	Modélisation et génération stochastique de microstructures
[WIE 15]	anode base carbone	RX synchrotron & FIB/SEM	Microstructure 3D (AM = RX et PVdF/CB = FIB/SEM)	Homogénéisation de la phase polymérique puis insertion dans la structure RX (ajout numérique du CB/PVdF)
[KAS 16]	LiFePO <sub>4</sub>	RX	Microstructure 3D	Modèle multi-échelle et distribution spatiale des ions

Synthèse bibliographique exposant le sujet des articles cités.

Références	Matériau actif de l'étude	Technique d'imagerie utilisée	Paramètres quantifiés	Spécificité
[GRI 16]	LiCoO <sub>2</sub>	FIB/EDS	Microstructure 3D (liant conducteur simulé par un dépôt uniforme)	Simulations électriques
[SCI 16]	LiFePO <sub>4</sub> /C	FIB/SEM & MET	Fissuration et agglomération dues à la phase carbonée	Observation multi-échelle des différentes phases et identification des particules de carbone isolées
[LIU 16b]	LiFePO <sub>4</sub> /C	FIB/SEM	Microstructure 3D, taille de particule, tortuosité (géométrique)	Distribution 3D du lithium et limitation des performances
[ETI 17]	NMC <sub>111</sub> et LiFePO <sub>4</sub> et NMC <sub>111</sub> /LiFePO <sub>4</sub>	RX & FIB/SEM	Distribution de taille (3D)	Visualisation de toutes les phases. Variation de la taille des particules par rapport à la position dans l'électrode (+ composition). Comparaison de la microstructure (paramètres et hétérogénéités) en fonction de l'encre et des étapes de fabrication. Méthode de segmentation automatique des volumes FIB/SEM poreux
[HIG 17]	NMC	RX	Tortuosité (paramètre de fit)	Modèles aux échelles macro et micro

Synthèse bibliographique exposant le sujet des articles cités.

Références	Matériau actif de l'étude	Technique d'imagerie utilisée	Paramètres quantifiés	Spécificité
[INO 17]	LiCoO <sub>2</sub>	FIB/SEM	Porosité et tortuosité globale	Insertion des paramètres dans un modèle analytique. Étude de la conductivité ionique par expérimentation, simulation et modélisation avec effet de la morphologie du liant et des particules. Diverses stratégies de génération de la phase de CB/PVdF
[USS 18]	NMC <sub>532</sub>	RX	Tortuosité, porosité	Génération de la phase polymérique suivant [MIS 18] sur la structure RX et homogénéisation
[LAG 18]	séparateur	FIB/SEM	Paramètres topologiques (noeuds et branches)	Analyse des paramètres topologiques via la définition d'un réseau et diffusion par loi de Fick

## 1.4 Méthodes de simulation et modélisation généralement utilisées

Les méthodes de simulation portant sur les électrodes de batteries Li-ion ont évoluées de microstructures générées numériquement (avec des géométries de particules idéales [CHE 07] ou [AWA 11b]), vers des microstructures réelles acquises par tomographie RX ou FIB/SEM. Ainsi, pour des simulations à l'échelle de la particule, des empilements de particules sphériques ou ellipsoïdales ont été utilisés pour générer des maillages éléments finis représentant la microstructure. [CHE 07] prend en compte la présence de PVdF/CB au travers de l'introduction d'un dépôt uniforme englobant les particules de matériau actif. [AWA 11b] prend le parti de mélanger aléatoirement les particules de matériau actif et d'additif conducteur en faisant abstraction de la modélisation du liant conducteur. Cependant, la présence de celui-ci est prise en compte dans un travail consécutif via la variation de la porosité [AWA 11a]. Ces deux études aspiraient à déterminer le seuil de percolation. Au dessus de ce seuil, un réseau électronique continu et conducteur est formé et une augmentation de plusieurs ordres de grandeur des propriétés de conduction survient améliorant ainsi les performances. Ces deux études ont données des tendances intéressantes à considérer quand à l'optimisation de la conductivité effective d'électrodes

composites par rapport à la taille et à la forme des particules. Cependant, elles n'ont pas pu prendre en compte de distributions réelles de la phase de PVdF/CB, distribution qui dépend fortement de l'historique de fabrication de l'électrode [HAS 14, MOR 18]. Une étude récente [USS 18] a quantifié la percolation de la phase de liant conducteur pour des électrodes au NMC et des électrodes négatives au graphite sur la base d'un modèle de génération numérique stochastique fondé sur des lois physiques pour la partie liant conducteur mais sans simuler le procédé de fabrication. Cette génération numérique [MIS 18] intervient dans le cadre défini par une microstructure 3D obtenue par tomographie RX. Alors qu'aucune percolation n'a été observée pour le liant conducteur inclut dans les électrodes au graphite (4,6-6% de fraction volumique), les auteurs ont relevés un agrégat connecté pour l'électrode de NMC (10,6-14,6% de fraction volumique de liant conducteur).

D'autres travaux utilisent des microstructures réalistes de tomographie RX comme entrée de simulations éléments finis et font usage de l'analogie électrique/thermique [COO 14] pour étudier le comportement de la phase de matériau actif. Certains autres travaux se basent sur les mêmes entrées mais prennent en compte cette phase de liant conducteur en supposant sa répartition que se soit sous forme d'un dépôt uniforme à la surface du matériau actif [GRI 16] ou en générant une distribution plus réaliste qui tient compte des interactions physico-chimiques [MIS 18]. [GRI 16] s'est aussi penché sur l'effet de la détérioration de la conductivité de la phase de liant conducteur (modélisée comme un dépôt uniforme englobant la matière active) en fonction du vieillissement lors du cyclage. Cependant, l'hypothèse faite sur la morphologie de cette phase peut ne pas être représentative d'une microstructure réelle. Certains [KAS 16] ont tenté de prendre en compte cette morphologie particulière qui n'a cependant pas été considérée séparément de la phase de matériau actif mais plutôt comme des ponts reliant aléatoirement les particules de matériau actif voisines. Une conductivité pour cette phase conductrice a été supposée en conséquence et utilisée pour simuler le comportement électrochimique en charge/décharge. Des modèles utilisant la morphologie 3D réelle de la phase de liant conducteur obtenue par FIB/SEM peuvent aussi être utilisés. [WIE 15] s'est ainsi intéressé à la contribution de cette phase nanoporeuse dans les restrictions imposées au transport de masse dans l'électrolyte au travers d'électrodes positives. Une autre approche explore l'impact de ces microstructures au travers de modèles basés sur la théorie de l'homogénéisation [INO 17]. Cette étude s'est intéressée à des électrodes à base de LCO ou de graphite et à leur conductivité électronique. Les paramètres principalement utilisés sont la conductivité brute des phases, leur fraction volumique et la tortuosité du chemin de conduction qui sont obtenus grâce aux reconstructions des volumes FIB/SEM.

Des travaux récents tendent à généraliser l'usage de la modélisation et de la génération d'électrodes numériques en 3D pour prendre en compte toutes les étapes de fabrication de la cathode et ses échelles multiples afin d'en étudier l'impact sur les propriétés des batteries [FRA 19, NGA 17, RUC 19, CHO 19]. Ces travaux mettent en œuvre plusieurs méthodes numériques afin de tirer parti au mieux de leur spécificités en fonction de l'étape ou du phénomène à modéliser (formation de l'encre, séchage de l'électrode, calandrage, modélisation électrochimique...). De plus, de nombreuses observations expérimentales montrent que le liant conducteur peut former des agrégats de tailles et de formes variées distribués plus ou moins aléatoirement au travers du volume. Quelques formations dendritiques, d'apparence fractale, construisant un réseau 3D connecté (ou non) au travers de l'épaisseur de l'électrode peuvent également être visibles. Par exemple, diverses morphologies de la phase de liant conducteur allant du film à

un réseau tentaculesque peuvent être générées au travers d'un modèle stochastique à base physique relié aux énergies d'interfaces [MIS 18]. De telles techniques sont prometteuses pour aider à comprendre les mécanismes régissant les performances des électrodes dans leurs complexités. Cela peut également constituer un outil numérique précieux afin de faire gagner en puissance la R&D dans le domaine des batteries en réduisant le nombre de tests expérimentaux par essais / erreurs pour se focaliser sur les meilleures pistes indiquées par les résultats numériques.

## 1.5 Conclusion

Nous avons présenté ici une revue non exhaustive des recherches s'intéressant à la quantification de la microstructure des électrodes de batteries lithium-ion et à la simulation numérique de leurs propriétés de transport et de leurs performances. Les récents progrès de l'imagerie 3D à des résolutions toujours plus proches des matériaux étudiés ont permis d'appréhender le caractère intrinsèquement tridimensionnel et multi-échelle de ces microstructures et la nécessité de développer des méthodes de caractérisation ainsi que de simulation et modélisation de la microstructure aux différentes échelles. Ceci dans le but de parvenir à mieux comprendre et anticiper le fonctionnement d'une batterie.

Cette thèse se concentre ainsi sur l'étude des électrodes positives des batteries lithium-ion afin d'en explorer la microstructure aux échelles les plus fines. Il sera aussi développé des outils d'analyse de ces microstructures au travers de paramètres morphologiques orienté vers les phénomènes de conduction (électroniques et ioniques) envisagés.

La méthode de calcul de conductivité utilisée ici, ainsi que les outils d'analyse des microstructures, sont présentés principalement au chapitre 3 suivant et parfois directement dans les chapitres concernés pour une utilisation précise.

## Chapitre 2

# Matériaux et méthodes

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Les électrodes du projet ; description générale et dénominations . . . .</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Observations 2D par imagerie électronique à balayage des électrodes .</b>	<b>23</b>
<b>2.3</b>	<b>Tomographie ; acquisition de microstructures réelles en 3D . . . . .</b>	<b>25</b>
2.3.1	Tomographie aux Rayons X . . . . .	25
2.3.2	Tomographie par faisceau d'ions focalisés et microscopie électronique à balayage . . . . .	27
<b>2.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>32</b>

---

## 2.1 Les électrodes du projet ; description générale et dénominations

Les électrodes étudiées dans cette thèse sont des électrodes positives de batteries lithium-ion sèches (non imprégnées par l'électrolyte) de fabrication industrielle fournies par le groupe Renault avec un design typique de l'application pour voitures électriques.

Le matériau actif est du NMC<sub>532</sub> ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ ) qui se présente sous la forme de particules secondaires plus ou moins sphériques constituées de grains agglomérés. On appellera par la suite ces particules secondaires des clusters. Le liant polymère est du PVdF (poly(fluorure de vinylidène)) additionné de nanoparticules de noir de carbone avec une proportion massique respective de 1:1. Le reste de la microstructure est constitué de porosités. Le nom des électrodes ainsi que leur composition (fractions massiques et volumiques) et leur épaisseur sont donnés dans le tableau 2.1 à partir des données du fabricant. Par la suite, le matériau actif sera désigné par AM ou NMC et le mélange de PVdF + CB par PVdF/CB.

Les matériaux de base se présentent sous la forme de grandes feuilles d'électrodes mère. Chacune est constituée du composite NMC/PVdF/CB/porosité déposé sur le collecteur de courant en aluminium. Le collecteur de courant présente en général une épaisseur d'un vingtaine de microns.

TABLE 2.1 – Informations générales sur les propriétés issues des données fabricant

Nom	Fraction volumique (%)			Fraction massique (%)		Épaisseur (μm)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
	NMC	PVdF/CB	Porosité	NMC	PVdF/CB		
NA0	65	0	35	100	0	–	–
NA2	64,8	7,2	28	96	4	81,4	3,2
NA3	64,8	7,2	28	96	4	48,8	3,2
NA4	69,6	11,3	19,1	94,2	5,8	119,1	3,5
NA7	70,9	7,9	21,2	96	4	74,4	3,5
NA2b	63,6	10,4	26,0	94,2	5,8	81,4	3,2
NA7b	69,6	11,3	19,1	94,2	5,8	74,4	3,5

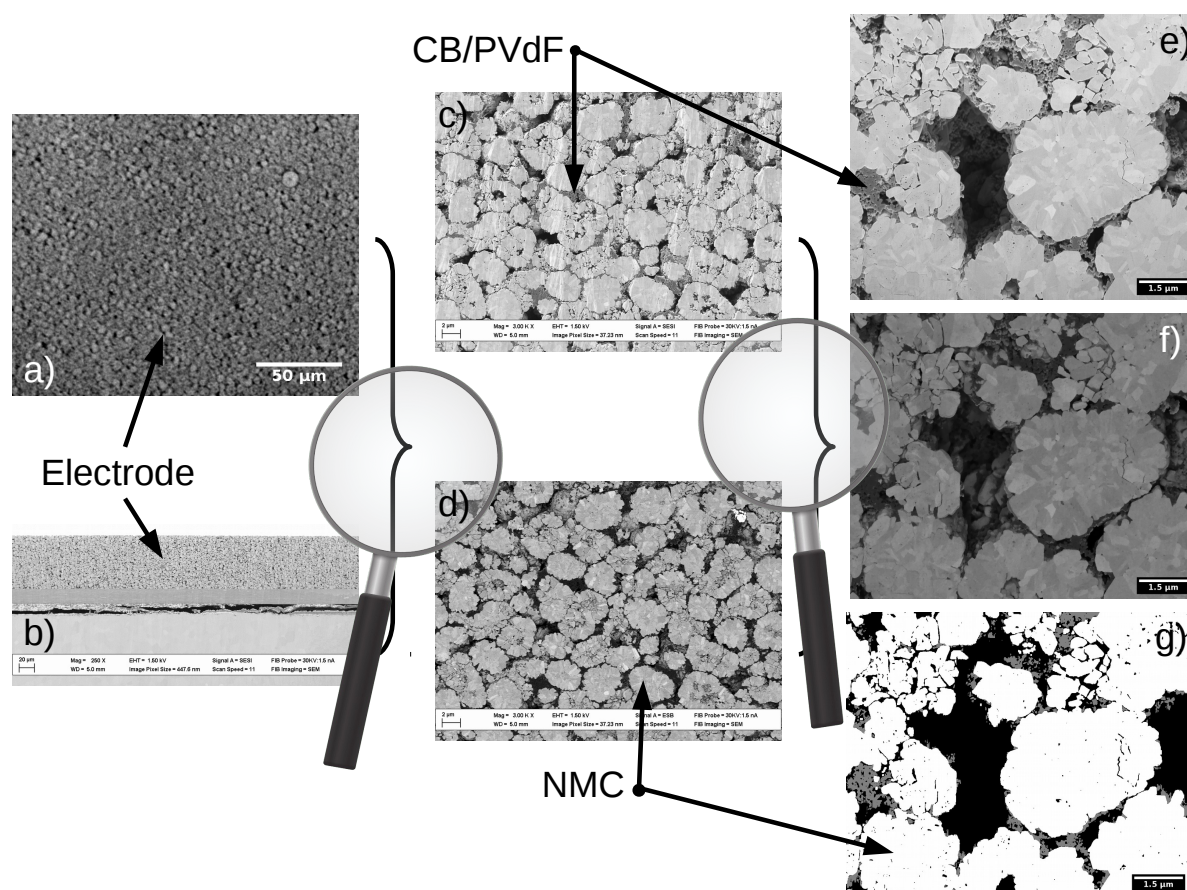


FIGURE 2.1 – Vues qualitatives des différentes échelles d’observation pour une électrode positive de batterie lithium-ion. a) extrait d’un volume de tomographie RX, b) Vue MEB globale d’une cross-section d’électrode, c) et d) Champs de vue larges au MEB d’une électrode positive de batterie lithium-ion aux électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE) respectivement, e) f) et g) sont des extraits de volume FIB/SEM (images SE, BSE et segmentée).

En fonction de l'échelle à laquelle vous voulez les étudier, les électrodes positives de batteries Lithium-ion seront définies de manière assez drastiquement différentes, de même que les microstructures observées. La figure 2.1 montre une représentation de certaines des échelles abordées lors de cette thèse. À l'échelle de la batterie dans son ensemble, une électrode positive peut être considérée comme un film fin continu et homogène, alors qu'à l'échelle de l'électrode il s'agit plus d'un matériau composite aléatoire constitué de particules quasi sphériques (le matériau actif AM) tenues ensemble par le mélange formé par l'association de l'additif conducteur électronique (le noir de carbone, CB) et du liant polymère (le poly(fluorure de vinylidène), PVdF), que l'on appellera simplement «liant conducteur» (CB/PVdF) par la suite. Ce dernier peut éventuellement être visualisé (figure 2.1b avec  $0,45\mu\text{m}$  de taille de pixel) ou non (figure 2.1a avec  $0,3\mu\text{m}$  de taille de voxel) en fonction de la technique d'imagerie et de la résolution utilisées. Figures 2.1c et d sont des images MEB (respectivement SE et BSE avec une taille de pixel de  $37\text{nm}$ ) de ce qui peut être vu à une échelle plus fine. À cette échelle, la phase de PVdF/CB est déjà plus accessible, grâce à la plus grande résolution, et les clusters de  $\text{NMC}_{532}$  se révèlent ne plus être si sphériques et certains sont même de temps en temps creux et parfois/souvent fracturés. Afin de capturer plus finement la microstructure et la répartition de la phase de CB/PVdF il est cependant nécessaire de descendre vers des résolutions encore plus fines ( $10\text{nm}$  de taille de voxel) comme le montrent les images figures 2.1d et e (images SE et BSE respectivement) en provenance des volumes FIB/SEM et leur segmentation (*cf.* chapitre 5 pour la méthode de segmentation) figure 2.1f. Il est même possible de descendre encore en résolution (MET ou MEB plus haute résolution) afin de distinguer les agglomérats d'additifs de CB au sein de leur matrice de PVdF afin de caractériser leur répartition et les propriétés du mélange. Ce n'est cependant pas l'objectif de cette étude et cela a déjà été fait dans d'autres travaux comme [SEI 12, SEI 13].

## 2.2 Observations 2D par imagerie électronique à balayage des électrodes

Observer ces électrodes en 2D est une première étape de caractérisation. Pour cela, un microscope électronique à balayage à été utilisé. Avant toute observation cependant, les échantillons ont été préparés en réalisant une cross section dans l'épaisseur. Cette étape entre aussi dans la préparation des échantillons pour la nanotomographie FIB/SEM et est décrite un peu plus loin dans la section 2.3.2.1. Ces images sont réalisées avec les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés pour tirer parti des contrastes topologiques et chimiques qu'elles offrent. Un exemple de champ de vue à partir d'une cross-section est présenté en figure 2.2



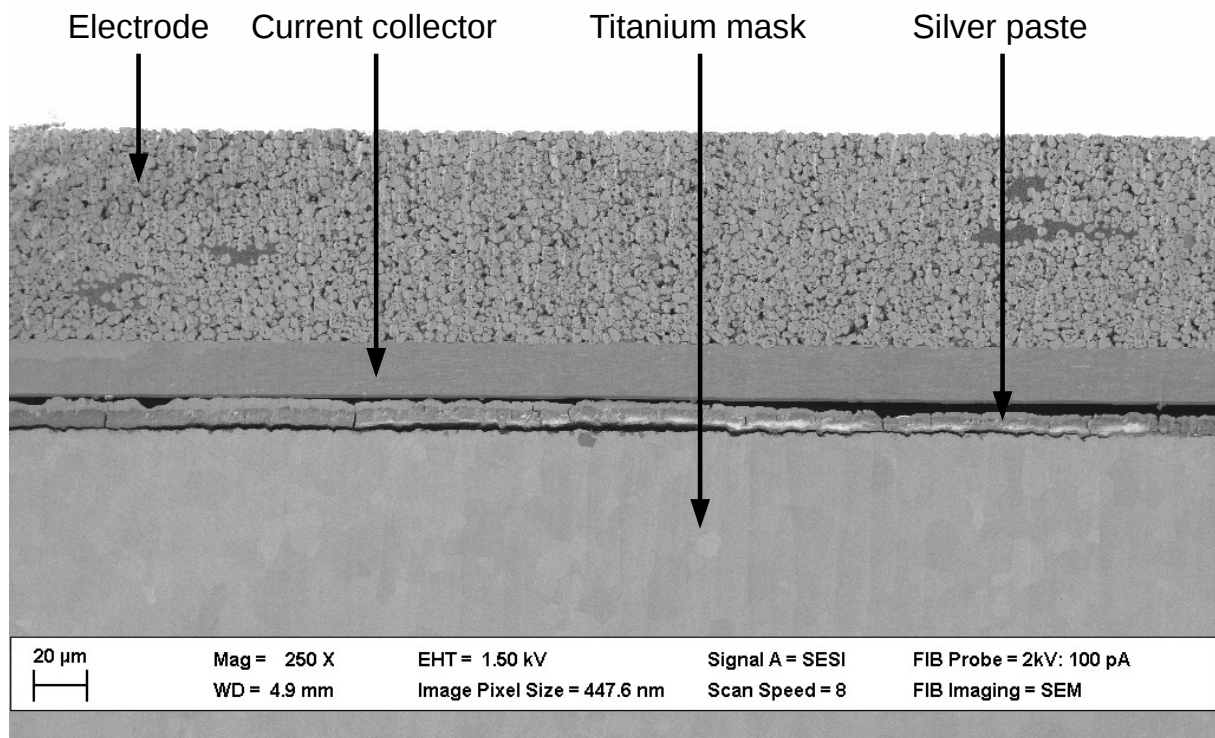


FIGURE 2.2 – Exemple de champ de vue accessible par cross-section pour des images 2D.

## 2.3 Tomographie ; acquisition de microstructures réelles en 3D

Afin de quantifier précisément la microstructure des électrodes positives, il est nécessaire d'en obtenir des volumes en trois dimensions. Pour cela, la tomographie est un outil très puissant. Deux méthodes de tomographie ont été utilisées ici : la tomographie RX et la nanotomographie FIB/SEM. Du fait de diverses contraintes détaillées dans les sous-sections suivantes et le chapitre 4, l'accent a été principalement porté sur la nanotomographie FIB/SEM dans la suite de la thèse.

### 2.3.1 Tomographie aux Rayons X

La tomographie RX est une méthode non destructive très versatile qui permet d'imager des objets en 3D. Son principe repose sur une loi de type Beer-Lambert.

Le principe général en est de placer l'échantillon à imager sur une plate-forme rotative entre une source de RX et un détecteur. On vient alors faire tourner la plate-forme avec l'échantillon. À chaque pas de rotation, l'objet est irradié par les RX et le détecteur prend une radio de l'intensité transmise. C'est le même principe qu'une radiographie médicale mais à différents angles comme un scanner. Ces radios sont regroupées en ce que l'on appelle un sinogramme (une carte des intensités transmises en fonction de l'angle) qui passe ensuite par un algorithme de reconstruction (le plus commun étant le «Filtered backprojection») pour obtenir le volume de l'échantillon en 3D.

On distingue principalement deux types d'appareillages, les tomographes de laboratoire et les tomographes synchrotron. Ils diffèrent par la nature de leur faisceau (et leur origine), les énergies mises en jeu et les résolutions atteintes. Les tomographes de laboratoire sont les plus communs. Leur principe de fonctionnement est schématisé en figure 2.3. Ils se basent sur une source d'électron qui envoie un flux sur une cible (en tungstène par exemple) qui produit à son tour le faisceau RX. Ce faisceau est polichromatique et conique. La position de l'objet entre le détecteur et la source est donc très importante et va déterminer la taille de la zone imagée (le zoom). Plus l'échantillon est près de la source, plus la zone de vue sera petite et donc le zoom important. Ces caractéristiques et les énergies disponibles (100-150keV) font que les résolutions les plus fines restent limitées. Par exemple sur un tomographe EasyTom Nano disponible au laboratoire Mateis, il est possible de descendre jusqu'à 0,25-0,3 $\mu\text{m}$  de taille de voxel. Un faisceau synchrotron permet de descendre à des résolutions plus basses de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Un tomographe synchrotron diffère principalement par l'importance des installations nécessaires. En effet, un faisceau synchrotron nécessite une première étape avec un accélérateur linéaire débouchant dans un anneau d'accélération avant d'être produit au niveau de la ligne d'imagerie branchée sur l'anneau. Seules quelques installations particulières comme l'ESRF de Grenoble ou le SLS en Suisse permettent de produire de tels faisceaux. Le faisceau ainsi obtenu est monochromatique, parallèle et beaucoup plus énergétique (plusieurs centaines de keV). De la même manière que pour un tomographe de laboratoire, un détecteur récupère l'intensité du faisceau transmis à chaque pas de rotation pour après reconstruire le volume. Le principe de fonctionnement est schématisé dans la figure 2.4. Un faisceau synchrotron permet ainsi de descendre plus bas en résolution, jusqu'à 10nm de taille de voxel. De nouvelles méthodes d'acquisition sont

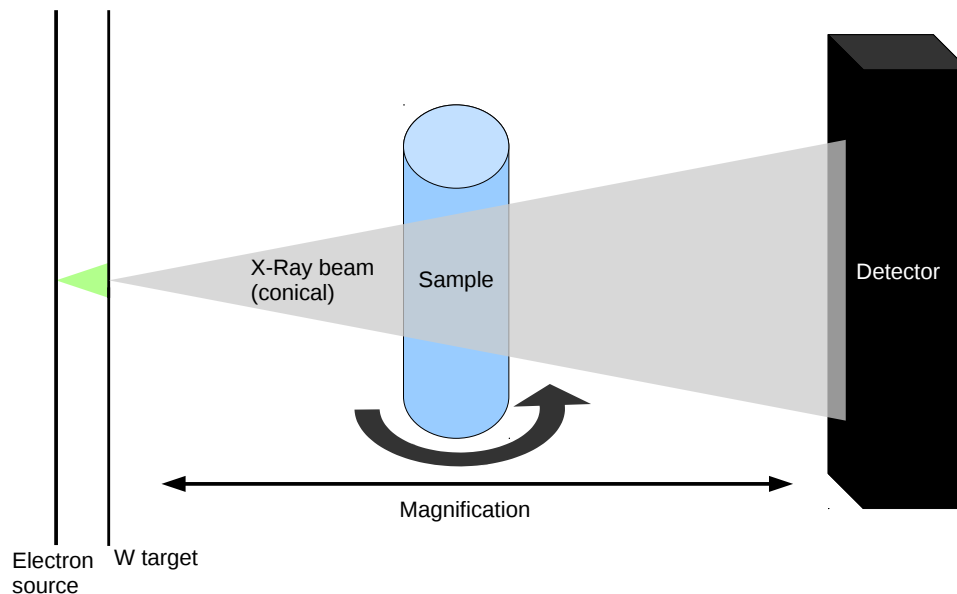


FIGURE 2.3 – Schématisation du principe de fonctionnement d'un tomographe de laboratoire.

aussi également possible comme le contraste de phase Paganin qui permet de mieux discerner différentes phases entre elles.

Dans le cadre de cette étude, la plus grande partie des acquisitions en tomographie RX a été réalisée sur le tomographe de laboratoire EasyTom Nano disponible à Mateis avec une taille de voxel de  $0,3\mu\text{m}$ . Pour cela, il est nécessaire d'approcher l'objet au plus près de la source ce qui induit des contraintes géométriques particulières sur la taille de l'échantillon. Nous avons donc utilisé des fines lamelles d'environ 1mm de large pour quelques millimètres de haut. Ces lamelles ont été découpées avec précaution au scalpel dans des électrodes mères puis collées à la super glue sur des tiges d'alumine de 1mm de diamètre. Cela nous a permis d'approcher au maximum la source pour obtenir la taille de voxel souhaitée.

Cette technique ne permet pas de discerner la phase de PVdF/CB de la porosité du fait du trop grand coefficient d'absorption du NMC qui masque la différence entre les deux autres phases. Imprégner la porosité avec une résine pourrait permettre de palier ce problème sauf que deux matériaux carbonés sont trop proche au niveau absorption, il faudrait donc marquer l'un des deux pour les différencier. Des tests d'imprégnation par une résine marquée avec du politungstate de sodium ont été menés mais sans grand succès après vérification du résultat au MEB.

Une technique de laminographie a aussi été employée. Elle consiste à réaliser un scan 3D sur un échantillon trop large pour être acquis par la technique classique avec rotation du fait d'une dimension qui bloque totalement ou trop les RX ou qui empêche simplement géométriquement

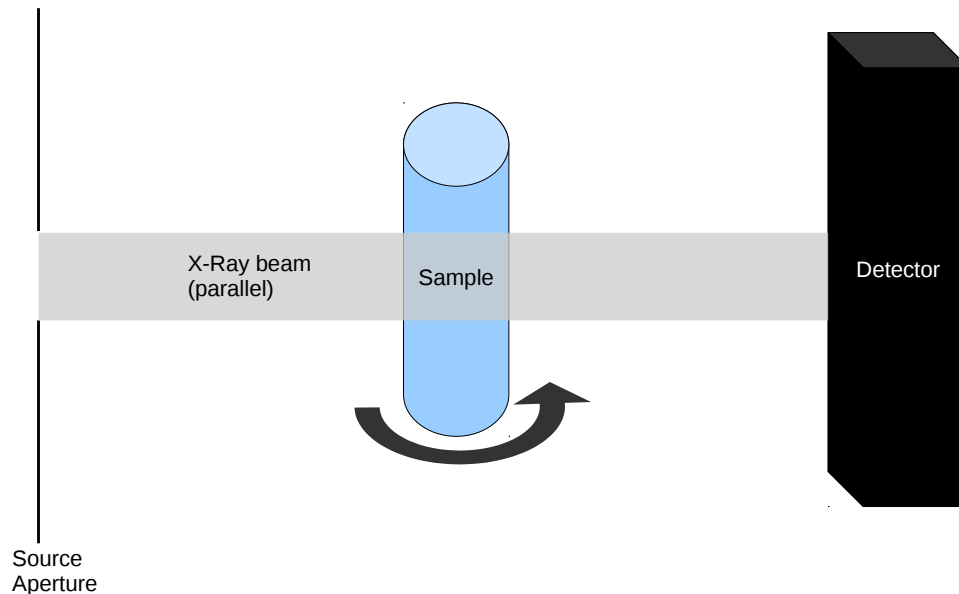


FIGURE 2.4 – Schématisation du principe de fonctionnement d'un tomographe synchrotron.

la rotation. Pour cela, on peut se représenter une feuille dont on met la face perpendiculaire au faisceau. Différentes radiographies sont alors prises avec des translations de l'objet entre chaque prise de vue. Cela permet de reconstruire un volume 3D, mais avec une précision moindre. Dans notre cas une taille de voxel de  $1,6\mu\text{m}$  a été utilisée. Cela a aussi permis d'avoir des champs de vue plus larges que pour la tomographie RX puisque qu'une grande partie de la surface de l'électrode mère a pu être imagée.

Les résultats obtenus à partir de la tomographie RX sont rassemblés dans le chapitre 4.

### 2.3.2 Tomographie par faisceau d'ions focalisés et microscopie électronique à balayage

La nanotomographie FIB/SEM est la deuxième méthode d'acquisition de microstructures réelles en 3D utilisée dans cette étude. C'est aussi celle qui a été principalement utilisée pour les quantifications du fait de sa grande résolution et de sa capacité à distinguer toutes les phases les unes des autres. Toutes les acquisitions ont été réalisées au sein du Clym (<https://www.clym.fr/>) avec l'aide de Thierry Douillard sur un microscope Zeiss NVision 40. Les résultats et quantifications issues de cette technique sont principalement rassemblés dans le chapitre 5.

Cette méthode de tomographie est, contrairement à la tomographie RX, destructive et un peu plus lourde à mettre en place. Elle se base sur un principe de découpe / prise d'image successives qui permet d'appréhender un volume en trois dimensions. La surface de l'objet à

tomographier est placée à  $90^\circ$  par rapport au faisceau de la colonne ionique. Cela correspond en général à un angle de tilt compris entre  $52$  et  $55^\circ$  pour la platine du MEB. L'idée est ensuite de prendre une image de la zone d'intérêt avec le faisceau d'électrons puis de venir abraser une épaisseur déterminée de matière avec les ions de manière à découvrir la structure cachée derrière la zone imagée avant de venir prendre une nouvelle image avec le MEB. On progresse ainsi par ablations successives de tranches dans l'objet en sauvegardant une image de la zone abrasée à chaque étape. Un schéma du principe de fonctionnement de la nanotomographie FIB/SEM est visible figure 2.5. Le paquet d'images obtenu, aussi appelé stack par la suite, permet ainsi de reconstruire en 3D le volume de l'objet. Cette méthode est ici plus longue que la tomographie RX du fait de l'étape d'abrasion qui est la plus coûteuse en terme de temps d'opération au vu de la précision souhaitée. Selon les différents microscopes, la prise d'image MEB peut se faire simultanément à l'abrasion ionique ce qui permet de gagner un peu de temps sur l'acquisition totale par rapport à un process plus «classique» où la prise d'image se fait uniquement une fois l'abrasion terminée. Si le principe de base est simple, il nécessite cependant une préparation poussée de l'échantillon et présente quelques défis concernant l'automatisation de l'acquisition qui n'est pas triviale.

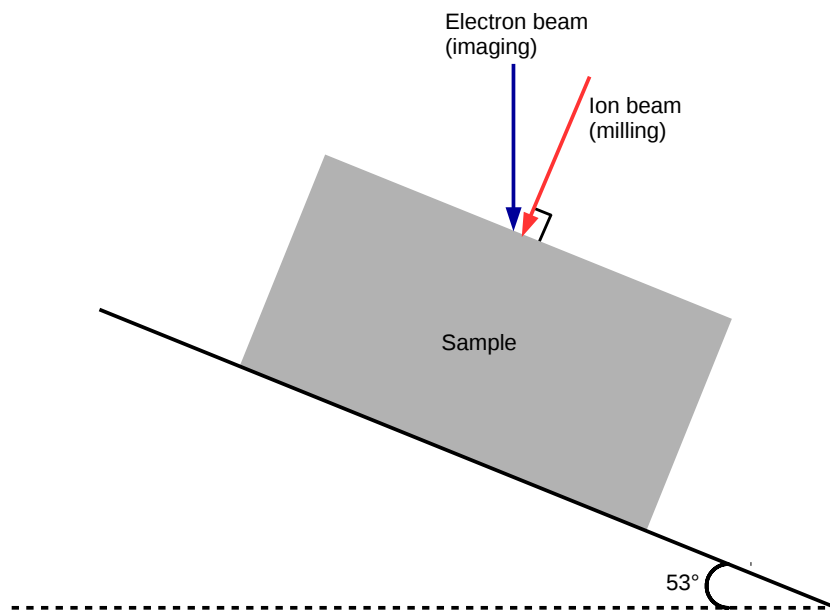


FIGURE 2.5 – Schéma de principe de l'acquisition FIB/SEM.

### 2.3.2.1 Préparation des échantillons

La nanotomographie FIB/SEM est une technique assez complexe qui nécessite une préparation d'échantillon précise pour être optimisée. Pour cette étude, nous avons décidé d'utiliser des échantillons d'électrodes poreuses non imprégnées. Les raisons en sont que, d'une part, nous voulions garder une vision de la phase de PVdF/CB et que des tests précédents d'imprégnation

avec une résine chargée n'avaient pas été concluants et, d'autre part, parce qu'il n'est pas évident qu'une étape d'infiltration et d'imprégnation par une résine laisse intacte la microstructure initiale.

La première étape de préparation consiste à venir prélever dans l'électrode mère un échantillon sous forme de disque à l'aide d'un emporte pièce de diamètre 1cm. Ce disque est ensuite coupé délicatement en deux parties égales à l'aide d'un scalpel. Peu importe le tranchant du scalpel et la délicatesse de la découpe, les électrodes sont assez fragiles pour que cela induise une détérioration de la surface ou crée des fissures à différents niveaux de l'échantillon. Il faut donc polir cette surface avant de procéder à l'acquisition FIB/SEM. Cela est mené à bien par la réalisation d'une cross-section par polissage ionique. Pour ce faire, l'échantillon est collé par le collecteur de courant sur un masque en titane avec de la laque d'argent. L'échantillon est également recouvert de laque d'argent sur sa partie basse pour améliorer sa conductivité et limiter les effets de charge dans le FIB/SEM. Le montage est visible sur la figure 2.6b. Une partie haute de 70 à 100 $\mu\text{m}$  est laissée dépassant du masque pour être abrasée comme illustré sur la figure 2.6a. Il est préférable de laisser le montage masque + échantillon sécher et dégazer, de préférence sous vide, pendant quelques heures voir une nuit pour assurer une bonne cohésion de l'électrode sur le masque et ne pas polluer l'atmosphère contrôlée de l'appareil de polissage ionique et du FIB/SEM utilisés dans la suite de la procédure. L'ensemble est en effet ensuite introduit dans un dispositif Ilion II de Gatan en mode «Cross-section». L'échantillon est ainsi poli sous l'effet de deux canons ioniques. Le polissage utilisé est de type «90° wedge» avec une puissance de 6keV et une vitesse de rotation de 3RPM. La durée de polissage s'étendait généralement entre 2h30 et 4h30 en fonction de l'électrode et de la surface de cross-section souhaitée. Plus l'électrode est épaisse (et dépasse du masque) et la surface voulue importante, plus le temps de polissage devra être important.

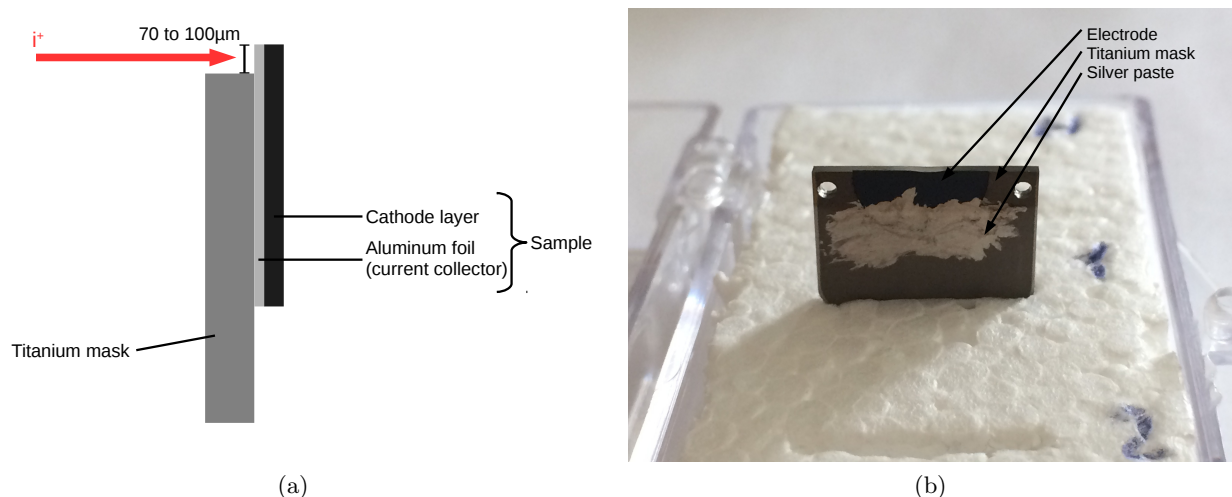


FIGURE 2.6 – (a) Schéma de principe du polissage ionique. (b) Exemple de montage d'échantillon sur un masque en titane, l'échantillon est la partie noir et la laque d'argent la matière argentée brillante.

Il convient de faire cette préparation le plus vite possible en limitant au maximum le contact avec l'air et l'humidité pour éviter les phénomènes d'oxydation de la surface du NMC. Une fois toutes ces étapes terminées, l'échantillon est prêt pour aller au FIB/SEM.

### 2.3.2.2 Acquisition du volume 3D

Une fois dans le FIB/SEM, il faut effectuer quelques étapes de préparation complémentaires pour paramétrer la zone d'acquisition et placer des marqueurs et protections qui permettront l'acquisition automatique du volume et le post-traitement qui suivra. La partie post-traitement pourra être trouvée dans la partie 5.1.2 du chapitre 5. Le microscope Zeiss Nvision 40 dispose du logiciel ATLAS 3D (Fibics) pour aider à préparer et paramétrer l'acquisition automatique du volume, c'est par son intermédiaire que sont réalisées les étapes décrites ci-après. Ce microscope est équipé d'une colonne Gemini pour la partie électronique et d'une source au gallium pour la partie ionique.

Une fois la zone d'intérêt trouvée dans la cross-section, un premier dépôt de carbone est réalisée sur la zone avec la colonne ionique. Des tranchées sont ensuite creusées à sa surface dans le sens de la profondeur. Trois de ces tranchées sont rectilignes au milieu et les deux autres sont inclinées, une partant de chaque côté, qui convergent l'une vers l'autre sans croiser celles du milieu. Une couche de tungstène est ensuite déposée sur la surface préparée avec le faisceau d'électrons et va venir combler les tranchées dans le même temps. La dernière étape consiste à venir ajouter une nouvelle couche de carbone pour chapeauter le tout. Les couches de carbone vont permettre d'aplanir la surface poreuse de la cross-section et venir servir de protection contre le faisceau ionique afin d'éviter que la dispersion de ce dernier ne vienne commencer à abraser la matière sur les couches suivantes plus tôt que prévu, ce qui risquerait d'effacer les marques faites dans le dépôt. Le dépôt de tungstène permet de mettre en relief ces marques en augmentant le contraste par rapport au dépôt de carbone. Les marques du centre vont servir de point de repère au programme d'acquisition pour tout ce qui est relatif au processus d'autofocus et de correction automatique de l'astigmatisme. Les marques inclinées à l'extérieur sont là pour permettre un contrôle de la dérive de la zone d'acquisition entre les prises de vue (drift en x et y) ainsi qu'une mesure de la profondeur d'abrasion couche par couche (drift en z). En effet, les deux droites étant convergentes, si l'on connaît l'angle qu'elles forment et la distance entre les deux points pour chaque image, l'on peut calculer la profondeur d'abrasion entre des images successives. De la même manière, chaque marque prise séparément peut permettre de quantifier les décalages en x et y entre deux images successives. La figure 2.7 résume graphiquement ces explications.

L'étape suivante va consister à dégager la zone d'intérêt afin d'avoir dessus un angle de vue libre et limiter le plus possible les effets d'ombrage et de redéposition qui peuvent venir perturber l'acquisition. Pour cela, une première tranchée trapézoïdale grossière est creusée devant la zone d'intérêt à une certaine distance pour ne pas venir empiéter dessus. Une fois cela fait, une deuxième tranchée parallélépipédique est abrasée plus finement pour faire la jonction entre la première et la zone d'intérêt afin de révéler la première surface à imager. Les tranchées creusées doivent être plus larges que la zone d'intérêt afin d'éviter tout effet d'ombrage qui pourrait provenir des murs de celles-ci. Des effets d'ombrage viendraient en effet perturber les contrastes dans le volume imagé rendant les étapes de post-traitement plus lourdes et compliquant substan-

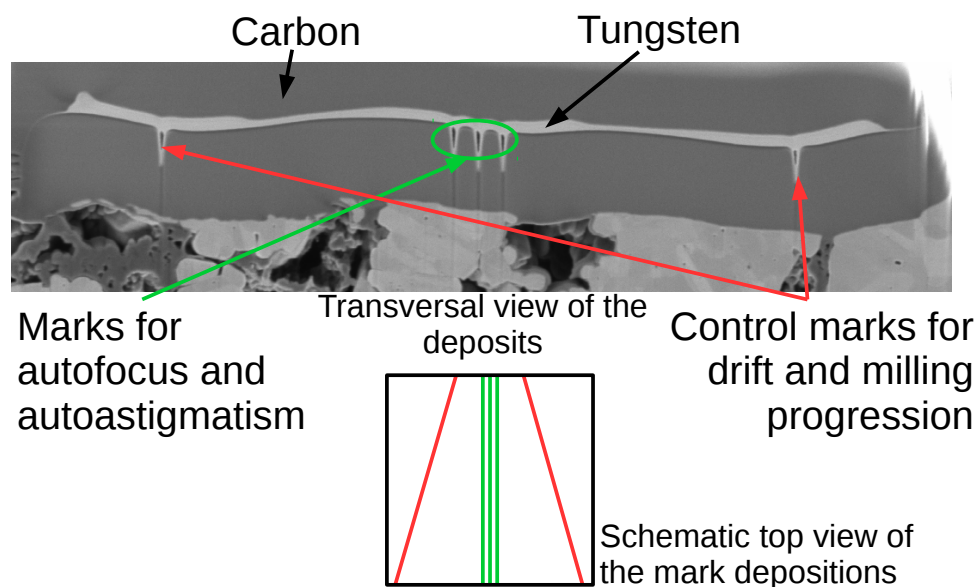


FIGURE 2.7 – Schéma explicatif concernant les dépôts carbone et tungstène ainsi que leur utilité dans la préparation de l'échantillon.

tiellement les étapes de reconstruction et segmentation présentées dans le chapitre 5. Les figures 2.8a et b présentent respectivement un exemple de cross-section préparée et la vue schématique de l'enchaînement des tranchées.

Une fois ces étapes de préparation effectuées, l'échantillon est prêt pour l'acquisition. En général, une zone d'intérêt de  $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}^3$  avec une taille de pixel de  $10 \times 10 \text{nm}^2$  pour les images MEB et une épaisseur d'abrasion de 10nm sont utilisées comme paramètres d'acquisition dans cette étude. Ces valeurs viennent du besoin en une résolution suffisante pour discerner proprement la phase de PVdF/CB qui est très fine et d'un compromis par rapport au temps d'acquisition. Deux stacks d'images sont acquises en simultanément pour chaque volume. Un en images BSE et l'autre en utilisant le détecteur SESI de la colonne Gemini. Ces deux stacks apportent des données complémentaires et seront utiles aux étapes de post-traitement et de segmentation. Dans ces conditions, il faut deux jours complets pour acquérir un volume de l'étape de polissage ionique à la fin de l'acquisition sans compter la préparation du masque et le temps de repos nécessaire avant la suite. Le polissage ionique compte pour une demi-journée, les premières observations de la cross-section, le choix de la zone d'intérêt et les étapes de préparation intra FIB/SEM comptent pour la demi journée et la nuit suivante. L'étape d'acquisition en elle-même remplit la dernière journée et une nuit. Cette dernière partie est automatisée mais il est tout de même bon de garder un œil dessus de temps en temps pour s'assurer que le faisceau reste stable et que l'échantillon ne dérive pas trop. Les étapes d'autofocus et de correction automatique de l'astigmatisme sont particulièrement cruciales car nécessaires pour garder une bonne résolution mais elle induisent aussi une forte perturbation dans la stabilité de l'acquisition. En règle générale



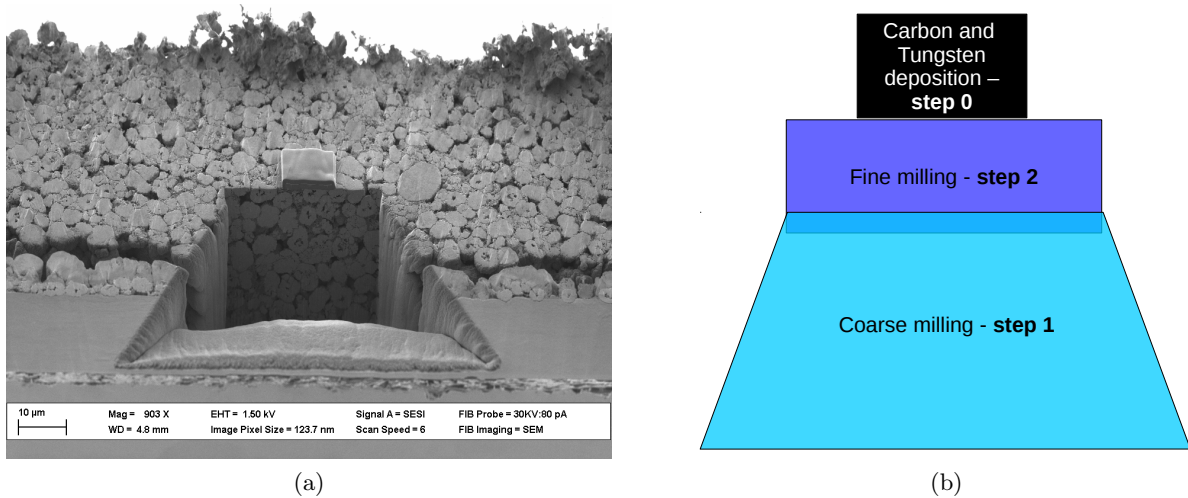


FIGURE 2.8 – (a) Exemple de cross-section après préparation finale. (b) Schéma de l’enchaînement des tranchées de préparation.

cette étape était effectuée toutes les 90min pour chaque volume.

## 2.4 Conclusion

Ce chapitre présente des informations générales sur les électrodes étudiées ici comme les matériaux constitutifs, les compositions visées par le fabricant et différentes échelles qui peuvent être rencontrées dans une électrode de batterie lithium-ion.

Les moyens d’imagerie 2D (MEB) et 3D (tomographie RX, nanotomographie FIB/SEM) principalement utilisés sont également introduits avec leurs échelles respectives et les méthodes de préparation des échantillons.

## Chapitre 3

# Présentation générale des outils numériques et définitions utilisés

### Sommaire

---

<b>3.1 Outils d'analyse d'images . . . . .</b>	<b>33</b>
3.1.1 Érosion/dilatation . . . . .	34
3.1.2 Labelling 3D . . . . .	34
3.1.3 Dilate label pairs . . . . .	34
3.1.4 Local Thickness . . . . .	36
3.1.5 Calcul de distances le long de surfaces . . . . .	37
3.1.6 Les zones d'influence par enveloppes convexes . . . . .	38
3.1.7 Mises en pratique . . . . .	39
<b>3.2 Tortuosité géométrique ; définition et méthodes de calcul . . . . .</b>	<b>39</b>
3.2.1 Principe du calcul de base . . . . .	40
3.2.2 Tortuosité moyenne . . . . .	43
3.2.3 Tortuosité locale . . . . .	44
<b>3.3 Notion de Volume Élémentaire Représentatif et outil statistique pour l'évaluer . . . . .</b>	<b>45</b>
<b>3.4 Simulations par transformées de Fourier rapides . . . . .</b>	<b>46</b>
<b>3.5 Conclusion . . . . .</b>	<b>47</b>

---

### 3.1 Outils d'analyse d'images

Divers méthodes et outils d'analyse d'images sont utilisés dans cette étude afin de pouvoir quantifier les volumes 3D. Ces méthodes et outils nécessitent pour fonctionner une microstructure dite *segmentée*, *i.e.* séparée numériquement en plusieurs zones, les phases, clairement identifiées. On parle aussi de microstructure *binarisée* en présence de seulement deux phases. En pratique, cela se fait en attribuant à chaque pixel de l'image une valeur précise en fonction de la phase à laquelle il appartient. Le processus utilisé pour segmenter les volumes FIB/SEM dans cette thèse sera abordé plus tard au chapitre 5. Cette partie a pour but de présenter les méthodes et outils d'analyse les plus importants.

### 3.1.1 Érosion/dilatation

Les deux opérateurs morphologiques de base en analyse d'images sont l'érosion et son pendant la dilatation. Pour la dilatation en 2D, le cas le plus simple consiste à prendre tous les pixels blancs (255) en contact avec les pixels noirs (0) et les passer à 0. Inversement, la dilatation consiste à prendre tous les pixels noirs (0) en contact avec les pixels blancs (255) et à les passer à 255. Un exemple pour deux disques qui s'intersectent se trouve figure 3.1. Bien sûr, l'érosion et la dilatation peuvent aussi être pilotées à partir de schémas géométriques comme la connectivité (nombre de voisins considérés, nombre de pixels de l'autre phase en contact), des formes géométriques (ligne horizontale, carré, croix, diagonale...) ou même des cartes de distances (euclidiennes ou autre) et étendues en 3D.

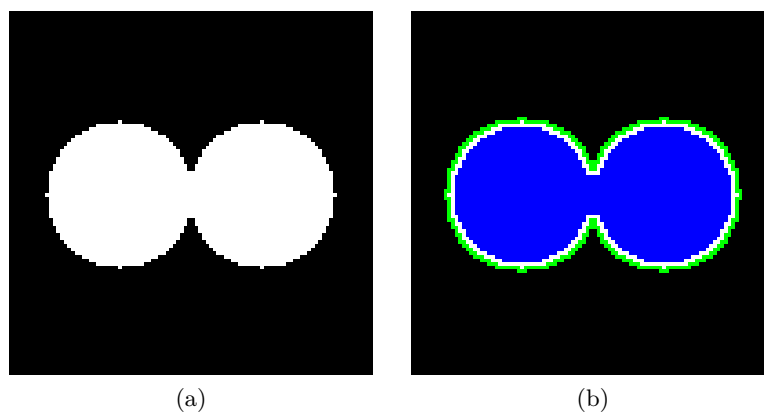


FIGURE 3.1 – (a) Image binarisée d'origine. (b) Image après dilatation (zone verte) et érosion (zone bleue).

### 3.1.2 Labelling 3D

Le labelling 3D, comme son nom l'indique, opère en 3D et consiste à identifier tous les sous volumes séparés à l'intérieur d'une même phase en leur attribuant à chacun un label (niveau de gris) qui lui est propre. Cette méthode requière également un volume binarisé comme donnée d'entrée et ressort un volume contenant les voxels labellisés comme illustré figure 3.2. Cette opération est réalisée à partir d'un plugin fiji développé en interne au sein du laboratoire Mateis. Ce genre de résultat permet d'analyser le nombre de sous volumes, leur volume respectif et l'intraconnectivité de la phase (rapport du plus grand sous volume par le volume total de la phase). Cela permet aussi de caractériser la percolation d'une phase par analyse visuelle des plus gros sous volumes (les plus susceptibles d'être percolés).

### 3.1.3 Dilate label pairs

Dans cette étude, une méthode de dilatation des labels et de recherche des plus proches voisins avec calcul de la distance minimale de séparation est utilisée. Cette méthode prend en entrée un volume labellisé (par exemple issu du labelling 3D) et dilate chaque label de manière isotrope jusqu'à ce qu'il rencontre la frontière d'un autre label (ce qui stoppe leur croissance à

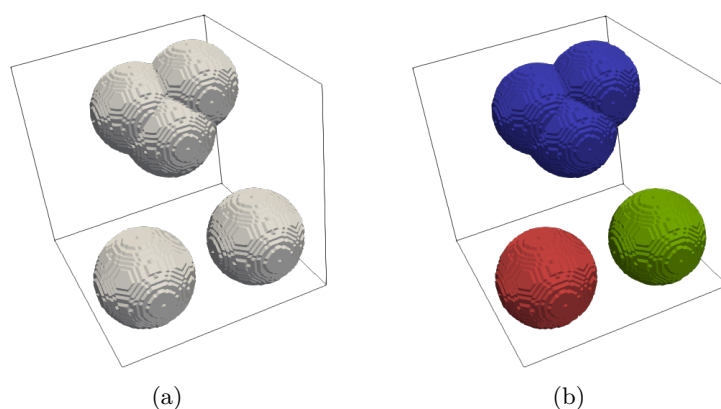


FIGURE 3.2 – (a) Image binarisée d'origine (b) Image après labelling 3D, chaque couleur est un label distinct.

cet endroit définissant une frontière de la zone d'influence des deux labels) et que tout le volume soit rempli. *In fine*, la zone où chaque label a crû représente sa zone d'influence et tous les points dans cette zone sont plus proche du label que de n'importe quel autre dans le volume. Les labels se propagent dans la phase de voxels noirs (à 0). De la même manière que pour le labelling 3D, cette opération repose sur un plugin Fiji développée en interne au laboratoire Mateis.

La première façon d'utiliser cette méthode, et la plus simple, consiste à prendre tous les labels (sauf le noir) et à propager. À partir des frontières entre les zones délimitées, il est alors possible de calculer la distance minimale entre chaque label voisin (partageant une frontière). Un exemple de ce processus est visible figure 3.3

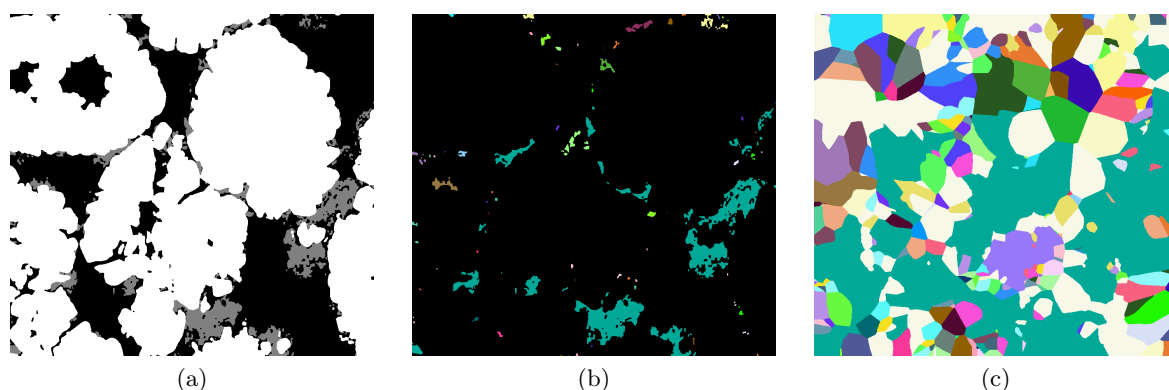


FIGURE 3.3 – Exemple de processus de dilate label pairs “basique”. De gauche à droite, (a) la microstructure initiale, (b) la phase gris foncé (CB/PVdF) après labelling 3D et (c) le résultat du dilate label pairs sur la phase labellisée. Chaque plage de couleur de l'image de droite représente le domaine d'influence des labels correspondant (même couleur) sur l'image centrale.

La deuxième façon revient à faire de même que la première mais en introduisant une phase inaltérable (en général le plus grand label) qui va rester inchangée et perturber la croissance des

autres labels. Cela est très utile par exemple pour calculer les distances entre labels voisins d'une phase alors que la microstructure est constituée de trois phases dont une qui est impénétrable pour le phénomène de propagation considéré. Un exemple est illustré figure 3.4.

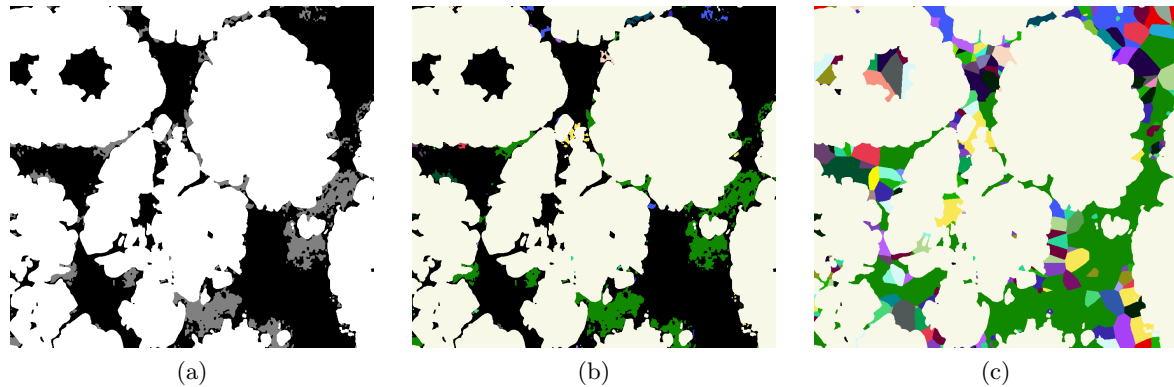


FIGURE 3.4 – Exemple de processus de dilate label pairs avec une phase bloquante. De gauche à droite, (a) la microstructure initiale, (b) la microstructure après labelling 3D (le label couleur crème représente la phase bloquante) et (c) le résultat du dilate label pairs sur la microstructure labellisée. Chaque plage de couleur de l'image de droite représente le domaine d'influence des labels correspondant (même couleur) sur l'image centrale.

### 3.1.4 Local Thickness

L'algorithme de *local thickness* permet de calculer des tailles de particules ou des diamètres de canaux. Il fonctionne directement sur des données 3D binarisées et repose sur le principe suivant : en chaque voxel de la phase étudiée, l'algorithme vient insérer la plus grande sphère inscrite possible (illustration en 2D figure 3.5). Après cela, les résultats sont compilés et chaque voxel se voit attribuer la taille de la plus grande sphère inscrite incluant ce voxel. On obtient ainsi une carte de taille qui permet de déterminer des tailles de particules (plus celles-ci seront sphériques, plus le résultat sera précis) et des diamètres de canaux de circulation. Ce dernier point peut permettre de mettre en évidence des phénomènes de constriction par exemple.

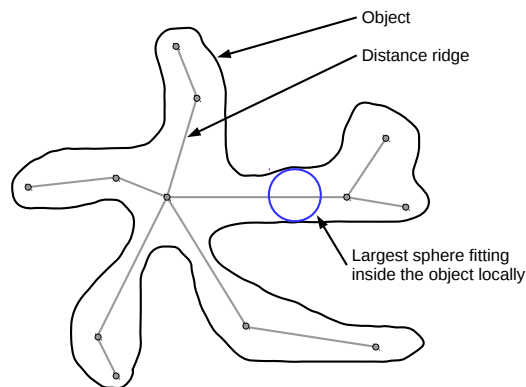


FIGURE 3.5 – Illustration en 2D du principe de l'algorithme de *local thickness* présent dans Fiji.

### 3.1.5 Calcul de distances le long de surfaces

Une méthode de calcul de distance le long d'une surface a été développée durant cette étude et tire parti de certaines de celles présentées avant, notamment le labelling 3D et le dilate label pairs. Son principal champ d'application a été ici de calculer les distances entre sous volumes d'une même phase le long de la surface d'une deuxième phase dans une microstructure poreuse. C'est donc suivant cet exemple qu'elle va être présentée ici avec pour objectif de déterminer les distances entre agglomérats de PVdF/CB le long de la surface de matériau actif.

Tout d'abord, il est nécessaire d'avoir une microstructure segmentée représentant les trois phases de matériau actif, de PVdF/CB et de porosité comme en figure 3.6a. Ensuite, il faut réaliser une étape de labelling 3D sur la phase de PVdF/CB afin d'identifier les sous volumes qui la composent (*cf.* figure 3.6b). L'étape suivante consiste à se concentrer sur la phase de porosité et d'y réaliser une carte de distance euclidienne en partant des bords (figure 3.6c). Ensuite, il faut segmenter cette carte de distance pour les valeurs supérieures ou égales à un certain seuil (3 voxels par exemple) pour combler la porosité en laissant libre une bande en surface des phases de matière (figure 3.6d). En fusionnant cette phase avec le label de la phase de matériau actif (phase considérée comme inaltérable), on obtient la microstructure de départ pour l'opération de dilate label pairs comme en figure 3.6e. Le résultat du dilate label pairs au travers de la bande de porosité (figure 3.6f) permet ainsi de calculer assez facilement les distances entre labels de CB/PVdF voisins le long de la surface de matériau actif.

Bien sûr, le risque existe d'avoir des points particuliers de la microstructure où la bande de propagation permet de passer d'un agglomérat, ou cluster, à l'autre en passant par la porosité, et donc sans suivre la surface des clusters de NMC comme le veut le calcul. Ce biais sera malheureusement toujours présent même avec une carte de distance calculée dans la porosité et le PVdF/CB, ce qui éliminera la bande le long des agglomérats de PVdF/CB, pour plus de précision, mais ajoute des étapes et de la complexité à la méthode. Ces points restent de toute manière probablement assez peu nombreux. De plus, ces cas ne sont ici présents que lorsque les agglomérats de PVdF/CB ou clusters de matériau actif sont très proches ce qui ne doit pas fausser beaucoup les résultats. Les ordres de grandeur qui sont obtenus seront néanmoins bons, il y a seulement une petite incertitude due à ce point de détail.

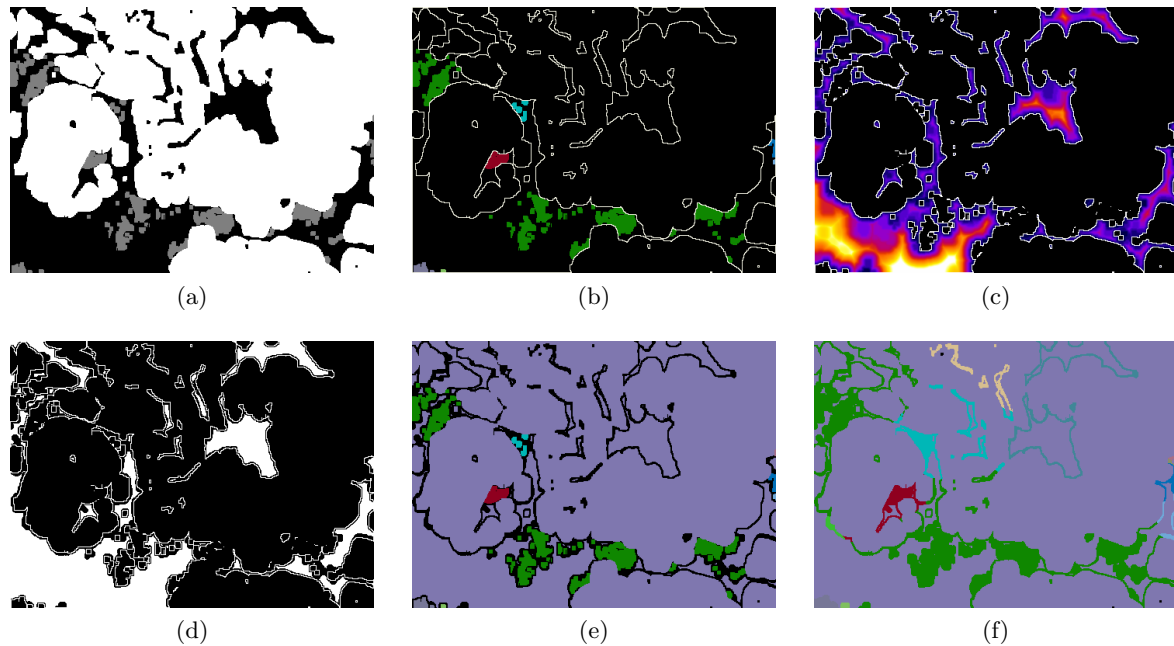


FIGURE 3.6 – Illustration des différentes étapes de la méthode de calcul des distances le long de la surface des clusters de NMC. a) Microstructure initiale, en blanc le matériau actif, gris le CB/PVdF et noir la porosité. b) Résultat du labelling 3D pour la phase de PVdF/CB avec le matériau actif souligné en blanc. Chaque couleur (label) correspond à un agrégat 3D distinct de CB/PVdF. c) Carte de distance euclidienne dans la phase de porosité. d) Résultat de la segmentation de la carte de distance avec le matériau actif souligné en blanc. e) Microstructure de départ pour le dilate label pairs avec le matériau actif et la partie segmentée de la carte de distance sous le même label qui sera considéré comme inaltérable. f) Résultat de l'étape de dilate label pairs.

### 3.1.6 Les zones d'influence par enveloppes convexes

La notion d'enveloppes convexes peut être appliquée aux microstructures d'électrodes pour déterminer les zones d'influences des agglomérats de PVdF/CB. Une enveloppe convexe est définie par rapport à un volume comme le plus petit polytope (polyèdre en 3D) comprenant le volume. Pour cela, un module python de la librairie `scipy` permet de calculer les enveloppes convexes (convex hulls en anglais) de chaque sous volume de la phase de CB/PVdF. Une méthode basée sur `fiji` pour la détermination de sous volumes (labelling 3D) et un code python maison mettant en pratique la fonction de calcul d'enveloppes convexes de `scipy` a été développée pour calculer les enveloppes convexes de chaque label, enregistrer les résultats en `vtk` pour visualisation et calculer le volume de l'union de toutes les enveloppes convexes d'un échantillon. Un exemple de résultat est visible figure 3.7. Le calcul du volume de l'union des enveloppes passe par une étape de remaillage suivit d'une agrégation (union booléenne) des volumes remaillés. Ces deux dernières étapes tirent parti de la librairie python `PyMesh`.

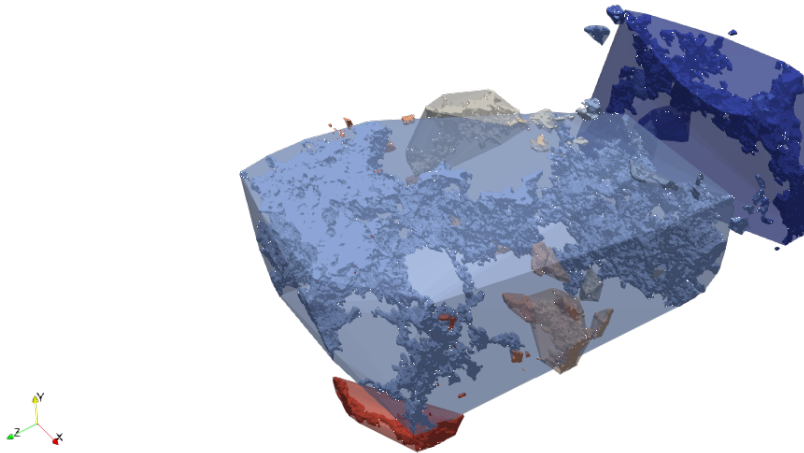


FIGURE 3.7 – Exemple de visualisation résultant du calcul d’enveloppes convexes pour des agglomérats de PVdF/CB.

### 3.1.7 Mises en pratique

Toutes les méthodes présentées dans cette section 3.1 ont servi à analyser les microstructures 3D issues des tomographies RX et FIB/SEM. Entre autres exemples : l’algorithme de *local thickness* est ainsi la base d’une analyse fine de la porosité présentée section 5.2.2.1 du chapitre 5 ; la mesure de distance entre les agglomérats de CB/PVdF le long de la surface des clusters de NMC est utilisée pour étudier l’impact de la distribution de ces agglomérats sur la conductivité électronique effective dans la section 5.2.3.1 et l’utilité des enveloppes convexes sur l’analyse de la distribution des agglomérats de CB/PVdF est également discutée dans la section 8.4. Les chapitres 4 et 5 concentrent la majorité des applications pour l’analyse des microstructures d’électrodes.

## 3.2 Tortuosité géométrique ; définition et méthodes de calcul

La tortuosité géométrique est en général définie de manière simple, entre deux points A et B, comme le rapport de la distance réelle à parcourir entre eux divisée par la distance les reliant en ligne droite. De part sa nature, une tortuosité géométrique est donc toujours supérieure à 1 (ou égale dans le cas d’un chemin en ligne droite). De plus, il est également très peu probable de voir des valeurs excédant 2 ou 3 surtout dans le cadre de microstructures aléatoires (sauf empilements particuliers de particules) [CHE 14, SHE 10, TJA 18]. À l’exception de cas très particuliers, ordonnés ou non, comme des chemins labyrinthiques en 3D, la tortuosité géométrique restera donc autour de 1 ou 2. Dans le cas de volumes 3D issus de tomographie, il est intéressant d’étendre cette définition à la distance, non plus entre deux points A et B, mais entre deux plans S (start) et G (goal). Ces deux plans représentent généralement les bords des volumes et peuvent être choisis opposés ou non, une illustration de cette définition est visible figure 3.8. La formule pour calculer la tortuosité devient donc :



$$\tau = \frac{L_{SG}}{L_{straight}} \quad (3.1)$$

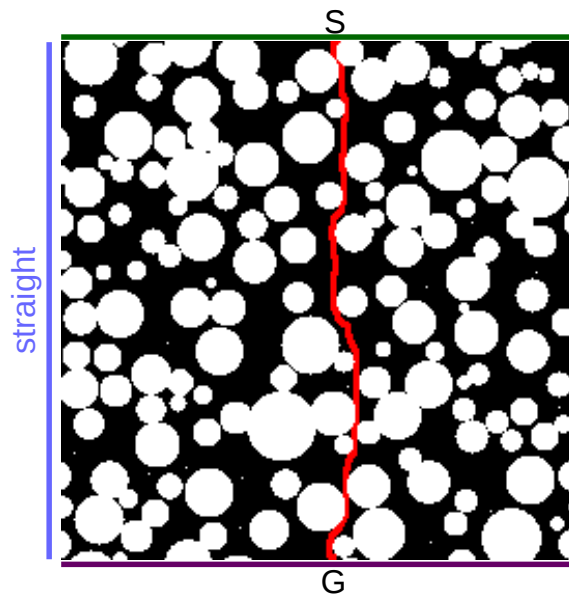


FIGURE 3.8 – Illustration de la définition de la tortuosité géométrique. Le chemin représenté est ici le plus court entre les deux plans.

Cependant, cette définition reste limitée car elle ne représente qu'une valeur locale pour décrire une microstructure globale. Elle peut être suffisante dans certains cas où l'on est sûr que le phénomène étudié va emprunter le chemin le plus court, et seulement lui, par exemple un trajet GPS, le cheminement d'un bourdon, *etc.* Dans le cas de phénomènes de conduction ou de diffusion plus globaux, le seul plus court chemin n'est plus suffisant pour avoir une bonne représentation de la morphologie. Surtout dans le cas où les chemins de diffusion représentés par la plus faible tortuosité ne constituent qu'une infime fraction de la phase étudiée. On peut donc définir deux autres façons de calculer la tortuosité, une tortuosité moyenne sur tout le volume prenant en compte tous les chemins, et une tortuosité locale qui résulte en un champ 3D dont on peut calculer l'histogramme et qui représente la répartition des chemins de conduction sur l'échelle de la tortuosité.

### 3.2.1 Principe du calcul de base

Le principe de base qui sous tend le calcul de la tortuosité est une propagation de front de distance. Le point de départ est un plan qui peut, en théorie, se situer n'importe où dans le volume. À partir de là, le front de distance est propagé au travers de la phase étudiée dans le volume. Une fois la carte de distance calculée, les données de base pour remonter à la tortuosité sont obtenues.

Il y a cependant deux façons d’obtenir ce front de distance, comme utiliser la notion de voisinage de voxels dans un volume 3D. Le mot voxel provient de la contraction des mots *volume* et *pixel* (élément unitaire d’une image numérique ou d’un écran). Il s’agit donc d’un cube représentant l’élément unitaire constitutif d’un volume numérique en 3D. Ces cubes forment un réseau en grille régulière à travers tout le volume. Les voisins d’un voxel sont ainsi classés en trois familles : les 6 plus proches, les 18 plus proches et les 26 plus proches. Les 6 plus proches sont ceux qui sont en contact par les faces, les 18 par les faces et les arêtes et enfin, les 26 sont ceux qui sont en contact par les faces, les arêtes et les sommets. Cette notion de voisinage est illustrée figure 3.9. En se basant sur cette notion, le front de distance peut être propagé par l’agrégation pas à pas des voxels voisins. Pour chaque pas de propagation, les nouveaux voxels agrégés sont affectés avec le numéro de l’étape ce qui donne *in fine* la carte de distance. Le résultat final va donc dépendre fortement du critère de connectivité (nombre de voisins) choisi pour le calculer. La deuxième voie est d’utiliser une distance euclidienne pour propager le front de distance. À chaque pas de propagation, tous les voxels adjacents (*i.e.* un équivalent des 26 voisins) sont considérés et ajoutés au front avec la valeur de la distance euclidienne à parcourir.

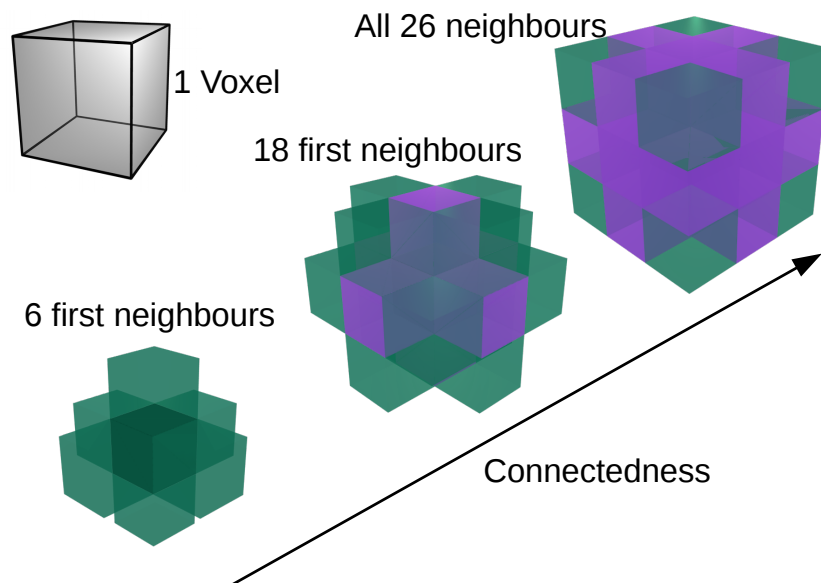


FIGURE 3.9 – Illustration de la notion de voisinage entre voxels.

Cependant, cette méthode de propagation (Breadth First Search en anglais) pas à pas est assez naïve et “brutale”. Elle ne permet en effet pas d’obtenir à coup sûr le chemin le plus court et donc de calculer de manière précise et fiable la tortuosité. Par contre, des algorithmes de propagation hiérarchisée, comme ceux de Dijkstra et A\*, permettent de déterminer le plus court chemin. Ils sont notamment utilisés pour des techniques de pathfinding dans les jeux vidéos ou les applications GPS et peuvent être adaptés aux mesures de tortuosités géométriques. Ces algorithmes ont aussi la possibilité de mesurer la distance en fonction de la connectivité ou d’une distance euclidienne. Pour que ces algorithmes fonctionnent, il faut également définir un plan

(ou un point) initial pour la propagation mais les similitudes s'arrêtent là et la philosophie de propagation est entièrement différente.

Illustrons maintenant le principe de l'algorithme de Dijkstra. Prenons un premier cas où l'algorithme est basé sur la connectivité entre les voxels. Tout se base sur une queue de propagation priorisée, les voxels appartenant au front de propagation sont classés en fonction de leur distance au plan (point) initial. Plus le voxel a une distance faible, plus il a une priorité élevée. À chaque étape, l'algorithme prend le voxel avec la priorité la plus haute, appelons le  $v\theta$  et sa distance  $d\theta$ . Il va ensuite scanner tous les voxels adjacents (définis selon le taux de connectivité à 6, 18 ou 26 voisins). Deux cas de figure se présentent alors. Soit le voxel a déjà été visité, soit il ne l'a pas encore été. Dans le premier cas, il faut comparer la distance déjà affectée au voxel ( $dv$ ) et la nouvelle distance potentielle ( $d\theta+1$ ). Si  $dv \leq d\theta+1$  alors le voxel est ignoré, sinon  $dv$  devient  $d\theta+1$  et le voxel est ajouté à la queue avec sa nouvelle valeur. Pour l'autre cas, le voxel est tout simplement affecté avec la valeur de distance  $d\theta+1$  et placé dans la queue. On fait cela car on ne peut pas être certain qu'un voxel déjà visité ne peut pas l'être avec une distance plus courte. Une fois tous les voisins de  $v\theta$  examinés, celui-ci est enlevé de la liste et l'on peut recommencer la boucle avec le voxel de priorité la plus haute. Et ainsi de suite jusqu'à ce que la queue soit vide ou qu'une condition de fin particulière soit remplie (atteindre un plan, un point, nombre d'itérations, etc). En procédant de cette manière, le front ne croît que là où c'est le plus intéressant pour lui, assurant d'affecter à chaque voxel la distance la plus petite passant par celui-ci depuis le plan (point) de départ.

Dans le cas où l'algorithme serait basé sur une distance euclidienne, le comportement est identique dans sa philosophie. La différence principale vient du fait que tous les voisins de  $v\theta$  sont examinés (équivalent d'une connectivité à 26) et qu'ils ont chacun leur propre distance  $d\theta+\delta$ , où  $\delta$  est la distance euclidienne entre  $v\theta$  et le voisin considéré.

L'algorithme  $A^*$  est une version optimisée de celui de Dijkstra qui vise à calculer le chemin le plus court (et seulement lui) en introduisant, en plus du critère de distance au plan initial, une fonction heuristique qui estime la distance restante à parcourir vers l'objectif. Comme cet algorithme se focalise sur le calcul d'un seul chemin le plus court, et que plusieurs chemins peuvent avoir la même longueur y compris la plus courte, cet algorithme ne sera pas utilisé ici pour les calculs des tortuosités moyennes et locales. Cependant, il peut s'avérer un outil puissant pour qui veut calculer uniquement la longueur du plus court chemin. Attention cependant au choix de l'heuristique dont va beaucoup dépendre l'exécution de l'algorithme et qui peut fausser le résultat final. La figure 3.10 illustre des exemples de fronts de propagation résultant des différents algorithmes.

De plus, les algorithmes de Dijkstra et  $A^*$  ne sont pas uniquement cantonnés à la mesure de tortuosité dans une seule et même phase. Ils sont par exemple tout à fait adaptés pour considérer plusieurs phases avec des coefficients de diffusion différents modélisant la facilité d'une espèce à propager dans ces différentes phases. Il est aussi possible de coupler la propagation dans une phase avec une carte de distance partant des bords vers le centre et matérialisant ainsi des courbes de niveau avec une vallée au centre. Cela peut servir à modéliser une tortuosité où l'on sait que le phénomène de migration considéré se fait plus facilement au centre des canaux de diffusion qu'à leurs bords du fait de phénomènes de viscosité. On s'éloigne avec ces dernières possibilités du cadre d'une tortuosité purement géométrique pour aborder celui de la modélisa-



FIGURE 3.10 – Illustration des différents types de fronts de propagation qui peuvent être obtenus avec les différents algorithmes, de gauche à droite : Breadth first Search, Dijkstra et A\* [noa]. Le point de départ est au centre de la zone et la cible en haut à gauche.

tion de phénomène de migration mais en gardant tout de même une dimension géométrique forte.

Les méthodes de tortuosité moyenne et locale utilisées dans ces travaux et présentées dans les sous-sections suivantes sont basées sur l'algorithme de Dijkstra. Les distances mesurées l'ont été à la fois via le taux de connectivité et la distance euclidienne. Une comparaison des résultats obtenus avec les deux types de distances a donné des résultats intéressants quand à la précision de la méthode avec le taux de connectivité. Il ressort que pour des phases assez larges et peu tortueuses (matériau actif et porosité) les mesures sont assez comparables avec en général entre 8 et 15% d'erreur relative par rapport aux distances euclidiennes. En revanche, pour des phases fines (par rapport au nombre de voxels dans l'épaisseur) et tortueuses (CB/PVdF) l'erreur relative se situe aux alentours de 27 à 31%, ce qui est non négligeable. Les deux méthodes de calcul sont décrites dans les sous-sections 3.2.2 et 3.2.3 mais seuls les calculs utilisant des distances euclidiennes seront considérés dans les autres chapitres. En règle générale, les valeurs déterminées ici le sont sur une phase unique et homogène, les explications des sous-sections suivantes partent donc de ce principe. Les programmes permettant les calculs ont été développés en python pour les distances dépendant de la connectivité et étendus en interne (avec l'aide précieuse de Joël Lachambre) en un plugin Fiji gérant également les distances euclidiennes.

### 3.2.2 Tortuosité moyenne

La stratégie utilisée ici pour mesurer la tortuosité moyenne se base sur une amélioration, avec l'algorithme de Dijkstra, du plugin présenté dans [MAI 12]. Tout d'abord, il convient de choisir la direction (x, y ou z) dans laquelle va être mesurée la tortuosité et qui sera donc la direction de propagation du front de distance. Ensuite, le plan situé au milieu du volume et perpendiculaire à la direction de propagation est défini comme la source pour la propagation. Une fois le front propagé du centre vers les bords, on obtient la carte des longueurs des chemins de propagation. À partir de ces données, la moyenne des distances de propagation est calculée pour chaque plan parallèle au plan source. Enfin, une interpolation linéaire de ces distances moyennes par rapport à la distance au plan source permet de remonter à une tortuosité à droite et à gauche du plan source dont la moyenne donne la tortuosité globale de la phase considérée dans le volume. Lorsque les distances sont calculées à partir des connectivités des voxels, il faut répéter l'opération deux fois, une pour 6 voisins et une pour 26 voisins, et prendre la moyenne des deux. En effet, une distance avec 6 voisins va clairement surestimer la distance réelle qui sera également clairement sous-estimée par la distance avec 26 voisins. Cependant, la moyenne de ces deux

distances peut être utilisée comme une estimation correcte de la distance euclidienne. Pour les distances euclidiennes, il n'est besoin que d'une seule mesure pour obtenir la tortuosité moyenne. La figure 3.11a illustre une carte de distance obtenue par cette méthode avec une mesure de distance euclidienne.

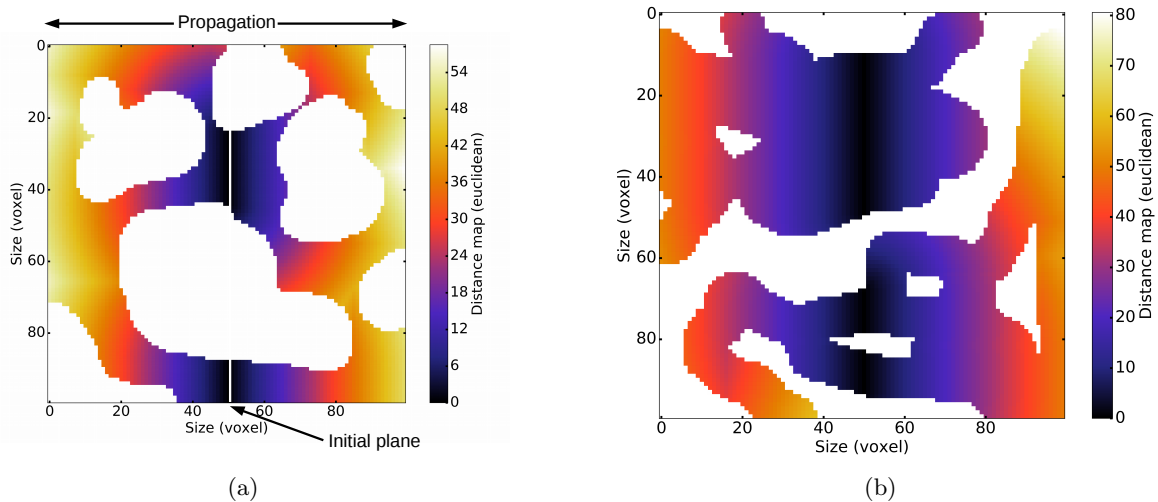


FIGURE 3.11 – (a) Exemple d'une carte de distance obtenue sur une microstructure test avec la méthode de tortuosité moyenne et une mesure de distance euclidienne. (b) Exemple d'une carte de distance obtenue sur une microstructure test non percolée.

Cette méthode a pour défaut qu'elle n'est pas représentative de l'état de percolation de la phase étudiée, *i.e.* une valeur de tortuosité peut être trouvée par la méthode sans que la phase ne soit percolée. En effet, comme le plan source est au centre, lorsque la phase est sous le seuil de percolation mais proche de celui-ci, il est très probable que deux grands agrégats se partagent la majorité de la phase sans se rencontrer mais atteignant le centre du volume. La méthode voit donc une continuité du centre vers les bords mais pas la discontinuité d'un bord à l'autre (*cf.* figure 3.11b). Obtenir une mesure de tortuosité avec cette méthode n'est donc pas forcément un signe de percolation de la phase, au contraire de la méthode pour la tortuosité locale présentée ci-après.

### 3.2.3 Tortuosité locale

Cette méthode a pour but de calculer un champ de tortuosité en 3D dans toute la phase étudiée, *i.e.* d'affecter à chaque point atteignable de la microstructure la valeur de tortuosité du plus court chemin passant par ce point. Le chemin étant défini entre deux plans non nécessairement opposés. Ce calcul s'effectue en deux étapes symétriques. Prenons l'exemple d'un cas où l'on veut ce champ suivant la direction  $x$  (de gauche à droite), la première étape consiste à définir comme plan source un des bords du volume, mettons le gauche. Ensuite, le front est propagé sur toute la phase atteignable. Une fois cette étape complétée, il en résulte une carte des distances au travers de la microstructure à partir de la gauche. La deuxième étape consiste en une opération symétrique où l'on vient propager le front de distance depuis, dans notre exemple, le bord opposé du volume, la droite. Ainsi, on obtient une deuxième carte des distances au travers de la

microstructure mais cette fois-ci à partir de la droite. En additionnant les deux cartes on arrive à un champ de distance où on attribue à chaque voxel la longueur du plus court chemin passant par lui et reliant les bords gauche et droit du volume, *cf.* figure 3.12. Il suffit ensuite de diviser ce champ par la distance en ligne droite entre les deux plans source et on obtient le champ de tortuosité locale dans la phase étudiée. Cette méthode permet aussi de repérer directement les problèmes de percolation, par exemple sur le résultat de la somme des deux étapes préliminaires.

Les résultats obtenus vont bien entendu dépendre également de la façon dont sont calculées les distances. Si elles sont calculées à partir de la connectivité des voxels, il faudra faire une moyenne entre les champs de distance avec 6 et 26 voisins puis diviser par la distance en ligne droite pour obtenir la meilleure approximation possible avec une distance réelle. Si les cartes de distances sont calculées à partir de distances euclidiennes aucune étape supplémentaire n'est requise par rapport au paragraphe précédent.

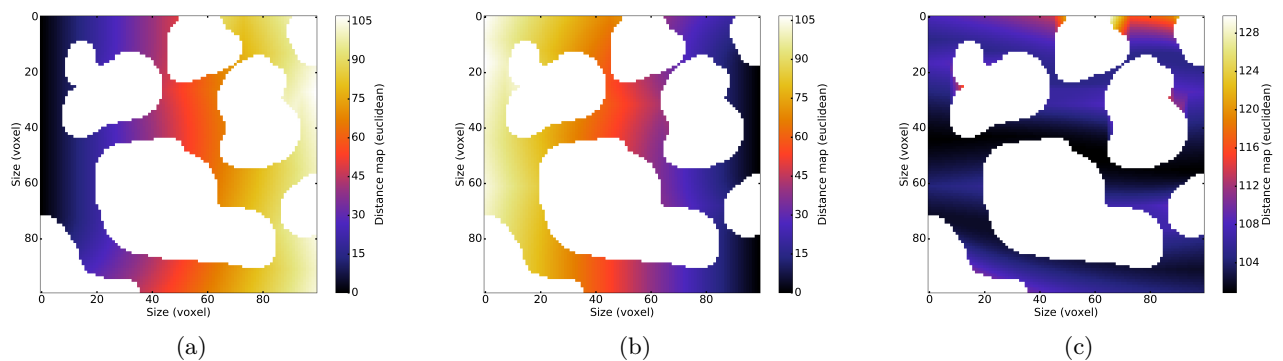


FIGURE 3.12 – Exemples de cartes de distance obtenues avec la méthode de tortuosité locale sur une microstructure test, de gauche à droite : (a) à partir du bord gauche, (b) à partir du bord droit, (c) somme des deux autres.

### 3.3 Notion de Volume Élémentaire Représentatif et outil statistique pour l'évaluer

Lorsqu'il est question de quantifier des volumes de microstructures aléatoires ou d'évaluer un calcul de propriété effective (homogénéisation) sur une telle microstructure dont on n'a capturé qu'une fraction (*i.e.* l'échelle microscopique sans avoir l'échelle macroscopique avec, par exemple toute l'électrode avec la résolution nécessaire pour distinguer les phases qui la composent), il est important de considérer la notion de volume élémentaire représentatif (VER). Cette notion est une notion statistique définissant la taille du plus petit volume pour lequel les résultats obtenus sont représentatifs de la totalité de la microstructure. En effet, on comprend intuitivement qu'en travaillant sur un volume trop petit le résultat sera tributaire des variations aléatoires dans la microstructure qui l'affecteront, le rendant variables d'un volume à l'autre. Bien entendu, cette notion de VER ne s'applique pas à une microstructure particulière mais à une grandeur de cette microstructure. Par exemple, si l'on veut calculer deux propriétés effectives pour une microstructure donnée, le VER ne sera pas automatiquement le même pour les deux propriétés bien que calculées à partir de la même microstructure.

La façon la plus intuitive de déterminer ce VER est un critère géométrique. Des études estiment que le volume étudié peut être considéré comme représentatif si sa taille est cinq à dix fois supérieure à celle des éléments d'intérêt de la microstructure [AWA 12, AWA 11b]. Les éléments d'intérêt peuvent être des diamètres de particules, des tailles de grain, des diamètres de canaux... Cependant, les résultats présentés dans le chapitre 6 montrent que cette façon de faire est limitée et ne permet pas forcément d'obtenir des résultats fiables.

Une autre méthode pour calculer ce VER est une méthode statistique développée à l'origine par Matheron [MAT 75] et Lantuéjoul [LAN 91]. Dans cette théorie, la représentativité est estimée par le biais de l'évolution de la variance de la moyenne d'un champ spatial dans un volume et de comment cette variance chute avec l'augmentation de la taille du volume. Dans le cadre des simulations FFT menées dans cette étude, le champ spatial considéré est la densité de courant et la moyenne la conductivité apparente (effective) du volume. Le point important de la théorie de Matheron est que la variance va diminuer proportionnellement à l'inverse de la taille (volume  $V$ ) du volume sauf dans certains cas particuliers où le champ spatial présente des corrélations à une échelle infinie. Cette théorie suppose cependant que le champ spatial est stationnaire (statistiquement indépendant aux translations). En toute rigueur, cette condition n'est pas remplie ici du fait des effets des conditions aux frontières. Bien que le théorème de Matheron ne puisse donc pas rigoureusement s'appliquer à notre étude, cette théorie nous fournit tout de même un critère très utile pour quantifier la représentativité (voir par exemple [ABD 15]). Afin de mettre en place une étude de ce type, il convient de sélectionner un volume, de préférence le plus gros possible, et de le diviser en huit sous volumes de tailles égales. Ces sous volumes seront eux même divisés en huit et ainsi de suite sur autant d'étapes que souhaité. Ensuite, la propriété effective étudiée (dans notre cas la conductivité électronique) est calculée dans chacun de ces sous volumes à partir des mêmes valeurs d'entrée. Les résultats de ces calculs servent à calculer la variance  $D_\sigma^2(V)$  de la propriété effective pour chaque palier de subdivision. En se fiant aux références [KAN 03, MAT 75], afin d'obtenir une erreur relative  $\varepsilon_{rel}$  sur les résultats des calculs, le volume utilisé doit être supérieur ou égal à :

$$V = \frac{4D_\sigma^2 A_3}{Z^2 \varepsilon_{rel}^2} \quad (3.2)$$

où  $Z$  est la valeur effective calculée pour le volume total.  $D_\sigma^2$  est la variance ponctuelle calculée dans le volume total, dans notre cas il s'agit de la variance de la conductivité locale  $\sigma$  en chaque point du volume.  $A_3$  représente la portée intégrale déterminée par un fit sur le courbe  $D_\sigma^2(V)/D_\sigma^2$  vs.  $1/V$ .

### 3.4 Simulations par transformées de Fourier rapides

Les simulations utilisées dans cette étude aux chapitres 6 et 7 sont basées sur la résolution des équations de l'électrostatique par méthode FFT avec le logiciel *Morphom*. Cette méthode de résolution utilise un opérateur de Green "discret" introduit dans [WIL 14]. Ce logiciel a déjà servi par le passé à réaliser des simulations sur la conductivité électrique dans les piles à

combustible [MAS 15] ainsi que pour l'homogénéisation<sup>1</sup> de propriétés mécaniques [AMB 15, WIL 15] ou de réponse optique [AZZ 13]. L'intérêt de cette méthode est que les simulations sont directement conduites sur la grille régulière représentée par les voxels des volumes 3D reconstruits par FIB/SEM. Les équations électrostatiques résolues ici sont les suivantes :

$$\operatorname{div}(J(\vec{x})) = 0, E(\vec{x}) = -\overrightarrow{\operatorname{grad}(\phi)}, J(\vec{x}) = \sigma E(\vec{x}) \quad (3.3)$$

Où  $\phi$  représente le potentiel électrique,  $E$  le champ électrique,  $J$  le champ de courant et  $\sigma$  la conductivité locale au point  $\vec{x}$ . Une hypothèse forte est qu'ici tous les contacts sont supposés parfaits, *i.e.* aucune résistance de contact ni résistance de constriction n'est considérée entre deux phases différentes, non plus qu'entre deux particules d'une même phase (par exemple entre deux agrégats de NMC). La continuité d'une phase est donc uniquement contrainte par le contact entre deux voxels appartenant à la même phase. L'impact de la microstructure est donc principalement reflété dans les fractions volumiques, intraconnectivités (et percolations associées) et tortuosités des différentes phases. Ceci amène quelques conséquences sur le choix des conductivités des phases qui seront discutées dans les chapitres 6 et 7. Les calculs sont conduits sur des volumes segmentés ou chaque phase (couleur) est associée à une conductivité brute qui donne la conductivité en chaque point de cette phase. De plus, un champ électrique macroscopique de  $1\text{Vm}^{-1}$  est imposé dans une direction, que l'on appellera direction de simulation, qui est celle perpendiculaire au collecteur de courant et donc dans l'épaisseur de l'électrode comme c'est le cas en fonctionnement réel.

La théorie veut que les calculs par FFT soient plus performants et plus stables avec des volumes cubiques et périodiques, ce qui n'est pas le cas des microstructures issues du FIB utilisées ici. La périodicité du volume de simulation permet notamment de prévenir des effets de bords provenant de la méthode de résolution qui est, elle, toujours périodique. Ces effets de bords ont donc été examinés sur les résultats des calculs menés sur les volumes FIB. Il a été constaté que les champs de courant et de potentiel résultants de ces simulations ne sont altérés que sur une profondeur de un ou deux voxels au niveau des bords. Soit deux à quatre voxels au total dans chaque direction ce qui reste négligeable comparé aux 500 à 1000 voxels de côté des volumes numériques.

### 3.5 Conclusion

Ce chapitre présente et définit des outils numériques, utilisables en 2D mais principalement 3D, qui seront utilisés en routine dans les caractérisations des chapitres 4, 5, 6 et 7. Certains de ces outils étaient déjà existants et utilisés dans la bibliographie (labelling 3D, *local thickness*, tortuosité moyenne...) mais d'autres ont été développés durant cette thèse pour répondre à des besoins de caractérisation précis (distances le long des surfaces, tortuosités locales et enveloppes convexes).

---

1. Homogénéiser consiste à calculer une propriété globale (effective) pour une microstructure multiphasée. Cela permet d'utiliser des modèles simplifiés à des échelles plus larges par exemple.





## Chapitre 4

# Analyses de la microstructure à l'échelle du film d'électrode

### Sommaire

---

4.1	Imagerie des électrodes à différentes échelles et vues qualitatives . . .	49
4.2	Macro défauts dans les électrodes . . . . .	51
4.3	Effets de la fabrication et du calandrage sur la fragmentation des clusters de NMC . . . . .	51
4.4	Conclusion . . . . .	57

---

L'un des axes principaux de cette thèse a consisté à caractériser la microstructure d'électrodes de batteries lithium-ion afin de pouvoir analyser leur impact sur les propriétés effectives de conduction, soit mesurées expérimentalement dans les autres thèse du projet Pepite, soit estimées numériquement dans le chapitre 7 (et dans une moindre mesure le chapitre 6), ainsi que les performances électrochimiques des mêmes électrodes (mesurées dans une autre thèse du projet Pepite). Ce travail d'analyse et de compréhension présente tout d'abord un pan d'étude 2D (le présent chapitre) puis s'étend sur la dimension 3D à l'échelle locale dans le chapitre 5.

### 4.1 Imagerie des électrodes à différentes échelles et vues qualitatives

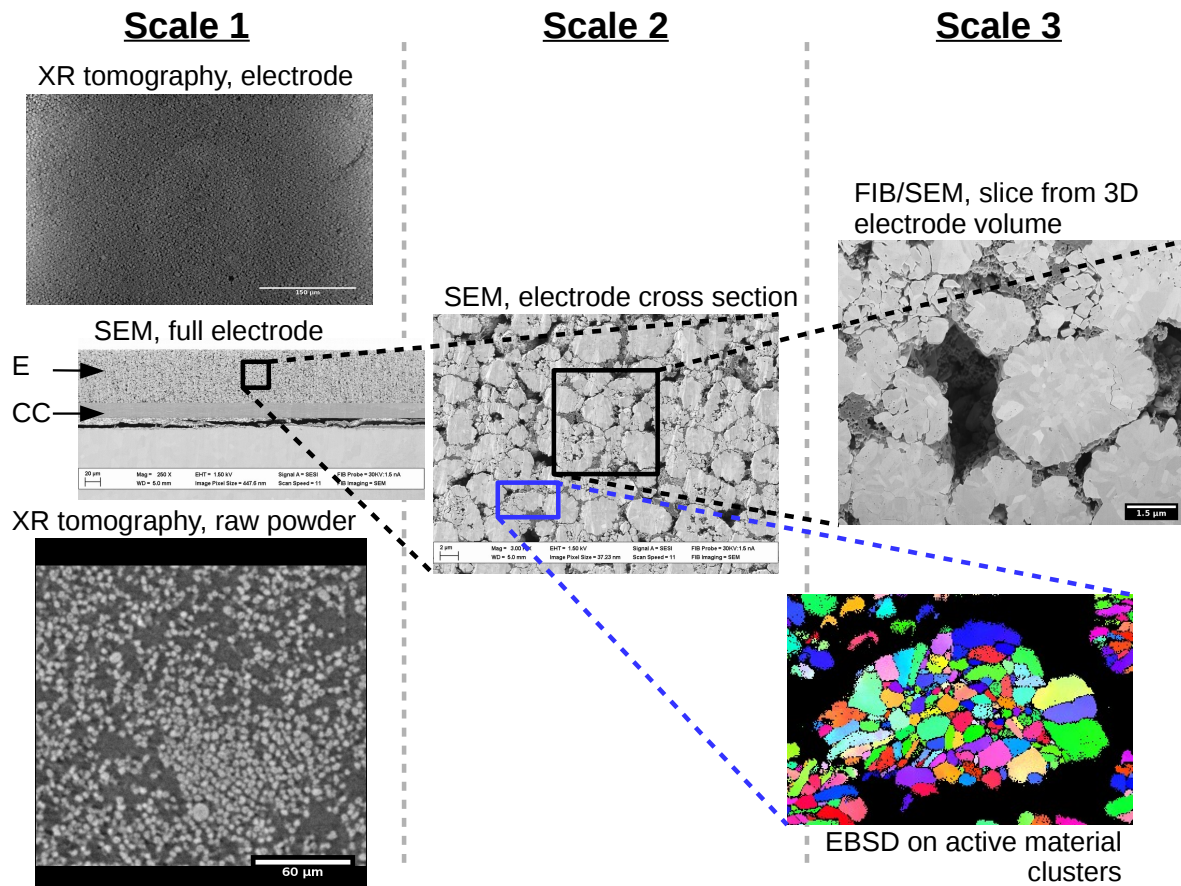


FIGURE 4.1 – Vue générale des différentes échelles des électrodes étudiées ici. L'échelle 1 est l'un des champs de vue les plus globaux, il permet de capturer l'entièreté de l'épaisseur de l'électrode et les éléments macroscopiques. Dans l'image MEB *E* indique l'électrode et *CC* le collecteur de courant. L'échelle 2 peut être considérée comme une échelle mésoscopique à partir de la cross-section MEB permettant d'avoir accès à une image plus détaillée de la microstructure complexe de l'électrode. L'échelle 3 est l'échelle la plus fine de cette étude avec les volumes FIB/SEM et une carte EBSD des grains unitaires composant les clusters de NMC (seule une zone centrée sur un cluster est présentée ici).

Les électrodes lithium-ion sur lesquelles se concentre cette étude seront étudiées du point de vue de la microstructure selon les échelles présentées figure 4.1. Le matériau actif figure en gris clair. Il prend la forme de grands agrégats polycristallins (*cf.* l'échelle 3). Leur taille se situe typiquement autour de quelques micromètres. Le liant conducteur de CB/PVdF se présente en gris foncé. Il semble qualitativement localisé aux jonctions entre les agrégats de NMC, il paraît aussi s'extruder dans les porosités lorsque trop compressé. Cette phase présente également une «micro» porosité due à sa forme en «toile d'araignée» mais surtout une porosité interne nanométrique qui peut être distinguée à l'échelle 3 de la figure 4.1. Le CB/PVdF présente en général des agglomérats plus ou moins percolés allant de quelques dizaines de nanomètres à une taille de l'ordre du micron. La dernière phase est ainsi la porosité. Elle présente une diversité de taille allant du très large (typiquement de l'ordre du micron entre les clusters de NMC) au très petit (défini par les intervalles entre différentes phases ou par les fissures dans les clusters par exemple).

## 4.2 Macro défauts dans les électrodes

La tomographie RX permet d'accéder à un champ de vue assez large au travers de grands volumes. Cependant nous avons vu qu'à la résolution atteignable ici ( $0,3\mu\text{m}$  de taille de voxel, tomographe EasyTom Nano à Mateis) nous ne pouvions pas discerner la phase de CB/PVdF à cause du trop grand contraste d'absorption entre le couple porosité / CB/PVdF (phases légères) et le NMC (matériau lourd). De ce fait, seules des données qualitatives ou semi-quantitatives ont pu être extraites des volumes RX réalisés. Par exemple, les tailles et positions des plus grosses hétérogénéités au sein de la cathode ont pu être détectées. Ces hétérogénéités peuvent être des clusters de NMC ou des zones de porosité / CB/PVdF «anormales». Un exemple peut être vu figure 4.2. Ces données sont acquises via une segmentation (par un simple niveau de gris) de la zone d'intérêt puis par l'application de l'algorithme de *local thickness* de Fiji pour en déterminer la dimension caractéristique localement. On peut à partir de ces données isoler les plus grosses hétérogénéités avec un seuillage en fonction de la taille et estimer leurs taille et position (voir figure 4.2). Il est également possible de projeter ces positions sur un plan (parallèle ou perpendiculaire) afin d'avoir une meilleure vue de leur répartition comme sur la figure 4.2c. Il apparaît ainsi que cette disposition est principalement aléatoire. Il est également possible d'estimer les fractions volumiques de ces hétérogénéités dans les volumes étudiés. Pour les volumes considérés, cette fraction volumique est toujours inférieure à 1% avec une moyenne autour de 0,4%. Le seuil utilisé pour la figure 4.2 est de  $4,5\mu\text{m}$  de diamètre et les plus grosses hétérogénéités mesurées étaient respectivement de 15 et  $30\text{-}40\mu\text{m}$  de diamètre pour le NMC et le couple porosité / CB/PVdF<sup>1</sup>.

## 4.3 Effets de la fabrication et du calandrage sur la fragmentation des clusters de NMC

La morphologie des agrégats de NMC est de première importance pour quantifier leurs interactions avec les autres composantes de l'électrode, y compris l'électrolyte. Plus la surface libre

1. **Attention.** Du fait d'incertitudes liées à la résolution de l'image et à la segmentation en découlant qui impactent la précision de la mesure (elle même légèrement imprécise à cette échelle pour cette résolution), les valeurs données dans cette phrase sont plus à prendre comme des ordres de grandeur que des valeurs quantitatives.

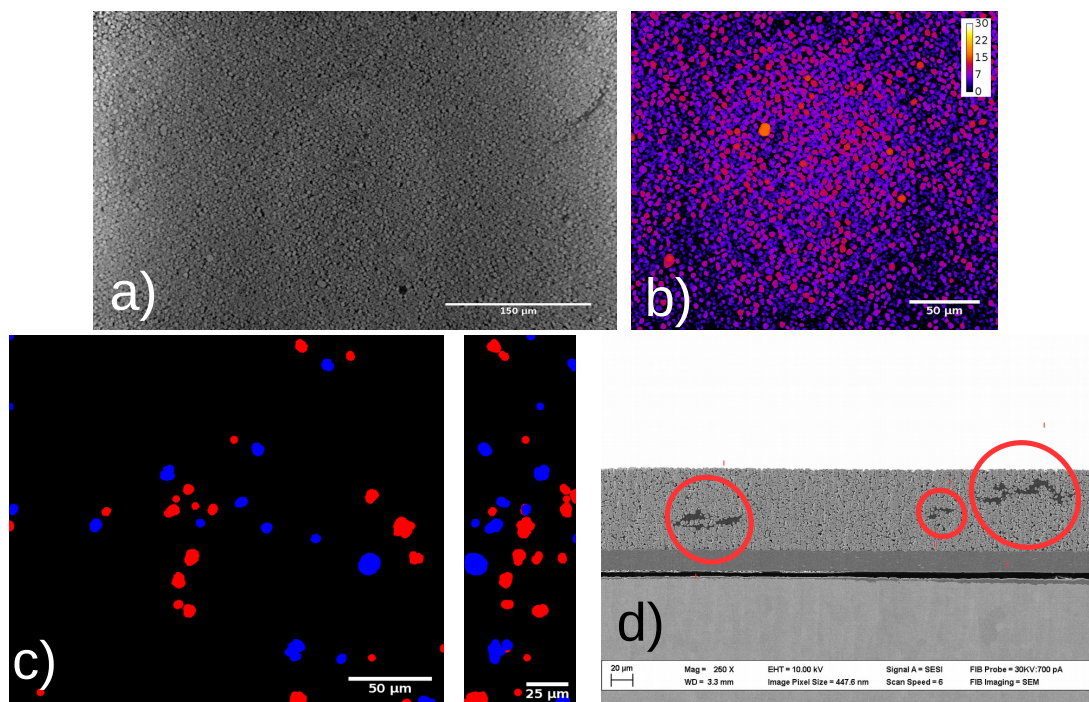


FIGURE 4.2 – a) Exemple d'un extrait de volume de tomographie RX à une résolution de  $0,3\mu\text{m}$  de taille de voxel. b) exemple de résultat provenant du *local thickness* sur la phase de NMC. c) regroupe les projections des plus grosses hétérogénéités sur un plan parallèle (gauche) et perpendiculaire (droite) au collecteur de courant. Le bleu représente la phase de NMC et le rouge le duo porosité CB/PVdF. d) Présente un champ de vue large de cross-section d'électrode montrant la présence d'importants agglomérats de CB/PVdF repérés par les cercles rouges. Les données présentées proviennent de l'électrode NA2.

de NMC est importante, plus le nombre d'ions lithium qui peuvent être échangés à un instant donné sera important. La batterie peut ainsi être chargée ou déchargée plus rapidement. En ce qui concerne une application pour les véhicules électriques, cela se traduit par un retour à la circulation plus rapide lors du cycle de recharge ainsi que par une plus grande réactivité et puissance motrice lors des accélérations (décharge rapide). De plus, du volume de NMC présent dans l'électrode va dépendre la quantité d'énergie qui peut être stockée dans la batterie. Plus il y a de matériau actif, plus la batterie va pouvoir stocker d'énergie et donc, par la même, augmenter l'autonomie du véhicule. Il apparaît donc important de caractériser la forme et l'état des clusters de NMC après mise en forme (surtout après l'étape de calandrage) dans les électrodes étudiées. La fracturation et fissuration des clusters de NMC peut créer plus de surface libre disponible pour le transfert ionique, si l'espace ainsi libéré n'est pas trop confiné. Cependant, certains fragments peuvent se retrouver isolés des chemins de conduction électronique. La fragmentation peut aussi créer plus d'obstacles et accroître la tortuosité des chemins de conduction ionique et électronique impactant donc négativement leur conductivité effective.

De surcroît, un cluster de  $\text{NMC}_{532}$  présente lui aussi plusieurs échelles qui vont impacter de différentes manières la conduction des électrons. Les conductivités à ces différentes échelles peuvent être mesurées avec précision par BDS (Spectroscopie Diélectrique Large bande). Le cluster en lui-même est manifestement moins conducteur que le mélange de CB/PVdF de plusieurs ordres de grandeur ( $\sim 0,1 \text{Sm}^{-1}$  contre  $350 \text{Sm}^{-1}$ ) ce qui rend sa conduction négligeable. Cependant, à l'échelle du grain unitaire, la conductivité locale est accrue jusqu'à avoisiner celle du CB/PVdF ( $\sim 100 \text{Sm}^{-1}$ ) et n'est donc plus négligeable. Cela renforce l'intérêt porté à la caractérisation et compréhension de l'impact de la fabrication de l'électrode (et plus particulièrement de son calandrage) sur les clusters de  $\text{NMC}_{532}$  de façon à cerner le plus précisément possible l'effet de la microstructure de l'électrode sur ses propriétés effectives et *in fine* parvenir à les optimiser. Cette section va ainsi se concentrer sur la caractérisation des clusters de NMC. Leurs interactions (intraconnectivités) avec les autres phases seront néanmoins traitées ultérieurement dans le chapitre 5.

Afin de pouvoir déterminer la taille des clusters de NMC avant calandrage, le volume de tomographie RX de la poudre de NMC reproduit dans la figure 4.3 est utilisé. À partir de ce volume, un simple seuillage par niveau de gris suivi par un algorithme 3D de watershed afin de séparer les clusters a permis de calculer leur diamètre équivalent afin de caractériser la population des clusters de NMC avant toute étape de fabrication de l'électrode (diamètre maximum mesuré à  $16 \mu\text{m}$ ). Comme nous l'avons vu plus haut, la tomographie RX n'était malheureusement pas assez résolue pour déterminer finement la distribution de taille des clusters de NMC dans les électrodes formées. Nous avons donc utilisé des méthodes de caractérisation 2D à partir d'images MEB de cross-sections d'électrodes à la place. Des échantillons peuvent être vus figure 4.4. En ce qui concerne la taille des grains unitaires de  $\text{NMC}_{532}$ , nous avons tiré parti d'une carte EBSD (Diffraction d'Électrons Rétrodiffusés) les révélant et en avons extrait une distribution de taille (*cf.* figure 4.3). De manière à décrire la fragmentation des clusters de NMC, plusieurs images MEB de cross-sections par échantillon (*cf.* figure 4.6a) ont servi de base à un simple comptage manuel des clusters fragmentés et non fragmentés dans un premier temps.

Les données de tomographie permettent de mesurer un diamètre moyen des clusters de NMC de  $5 \mu\text{m}$  avec une taille maximum autour des  $16 \mu\text{m}$ . Cette taille maximale de clusters est à

mettre en relation avec les hétérogénéités et macro défauts mentionnés dans la partie 4.2. La distribution de taille des grains primaires de NMC a été déterminée à partir d'une carte EBSD pour un ensemble de clusters tels que celui illustré figure 4.3c, ce qui nous conduit à un diamètre équivalent moyen de  $258\text{nm}^2$  (figure 4.3d).

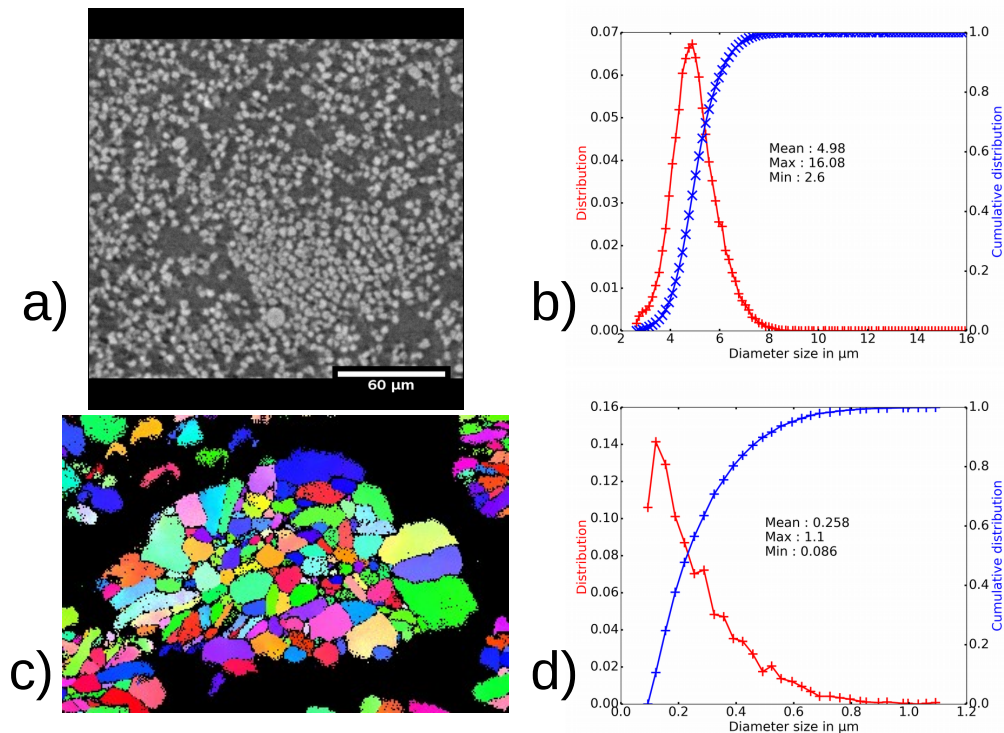


FIGURE 4.3 – a) Extrait d'un volume de XRCT de la poudre de NMC brute. b) Distribution de taille des clusters de NMC mesurée après segmentation, séparation watershed et calcul du diamètre équivalent. c) Carte EBSD montrant les grains unitaires au sein d'un cluster de NMC, la carte à été zoomée afin de se concentrer plus précisément sur un seul cluster, la zone analysée étant plus large. d) Caractérisation du diamètre équivalent des grains dans les clusters de NMC au travers de la distribution de population.

2. Valeur après correction (multiplication par  $\frac{4}{\pi}$ ) pour avoir une estimation en 3D.

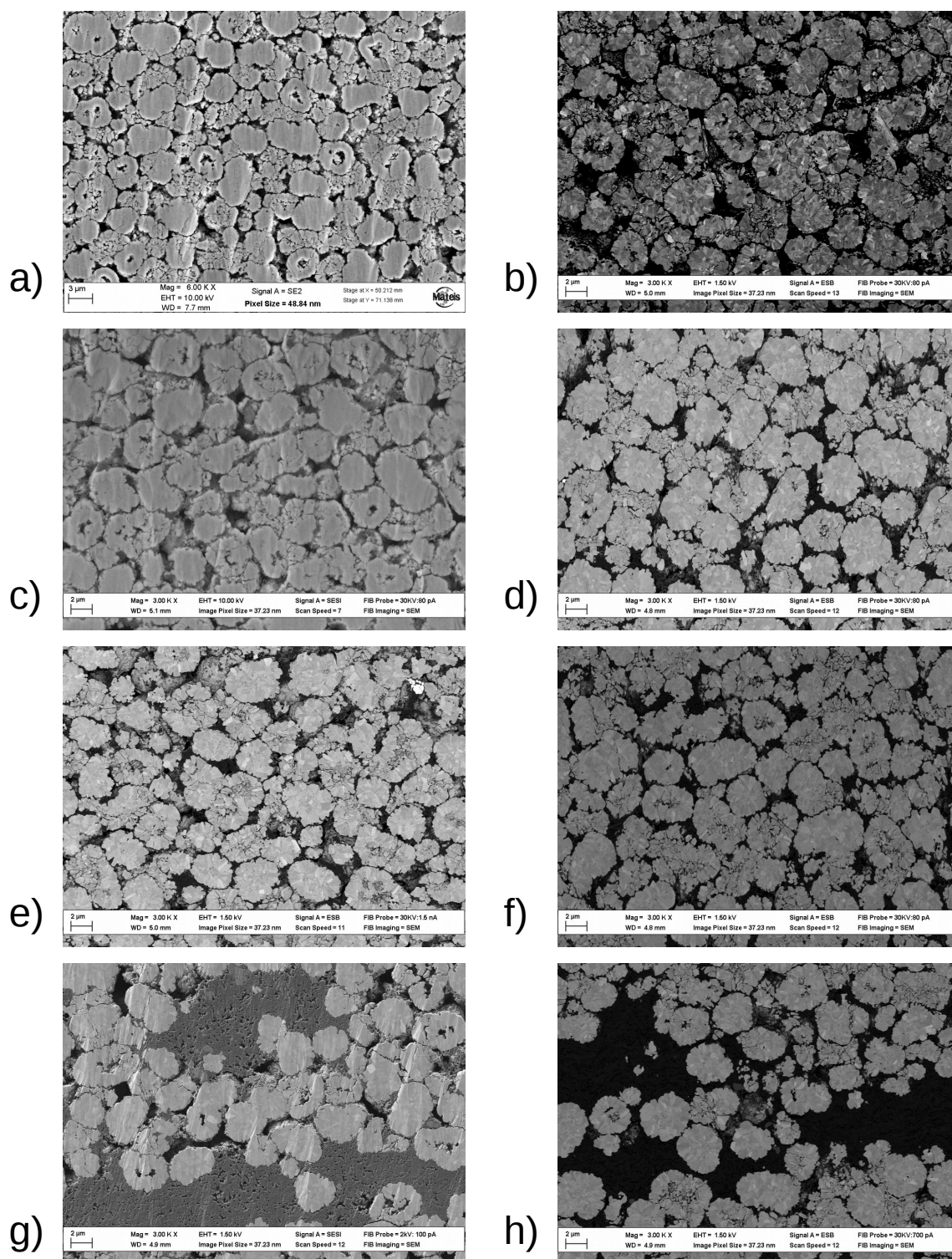


FIGURE 4.4 – Exemple de cross-sections utilisées (images MEB) pour la caractérisation de la fragmentation des clusters de NMC. a) NA4, b) NA3, c) NA2, d) NA2b, e) NA7, f) NA7b, g) et h) sont des exemples de zones contenant une ségrégation importante de CB/PVdF réduisant localement l'effet de fragmentation, cas de NA2b et NA7b respectivement.



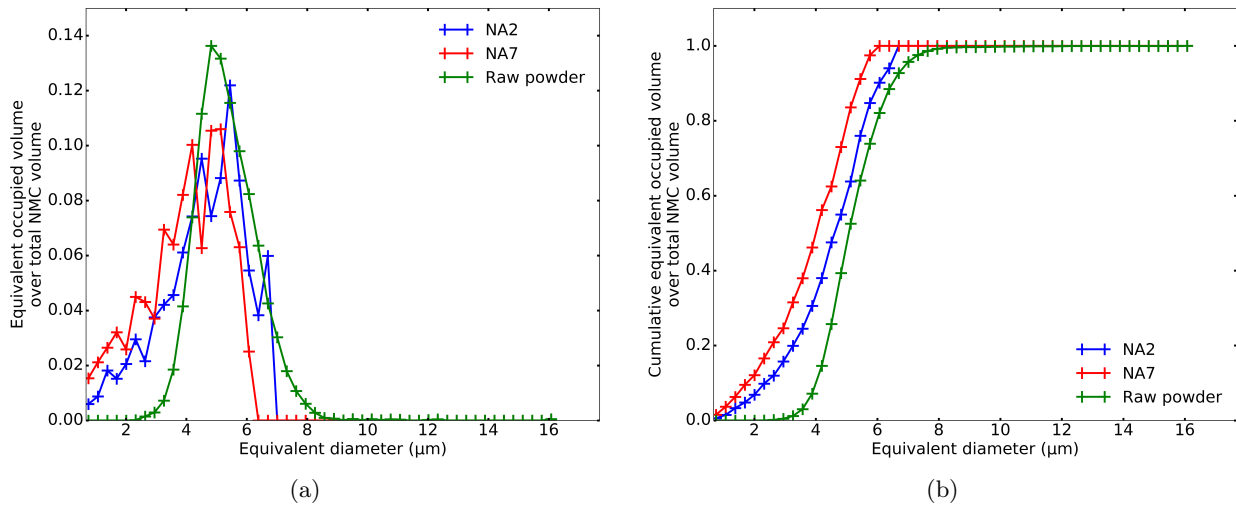


FIGURE 4.5 – (a) Distributions volumique du NMC en fonction des diamètres équivalents des clusters. Les distributions sont normalisées par le volume total des clusters dans l'échantillon. (b) Distributions cumulées.

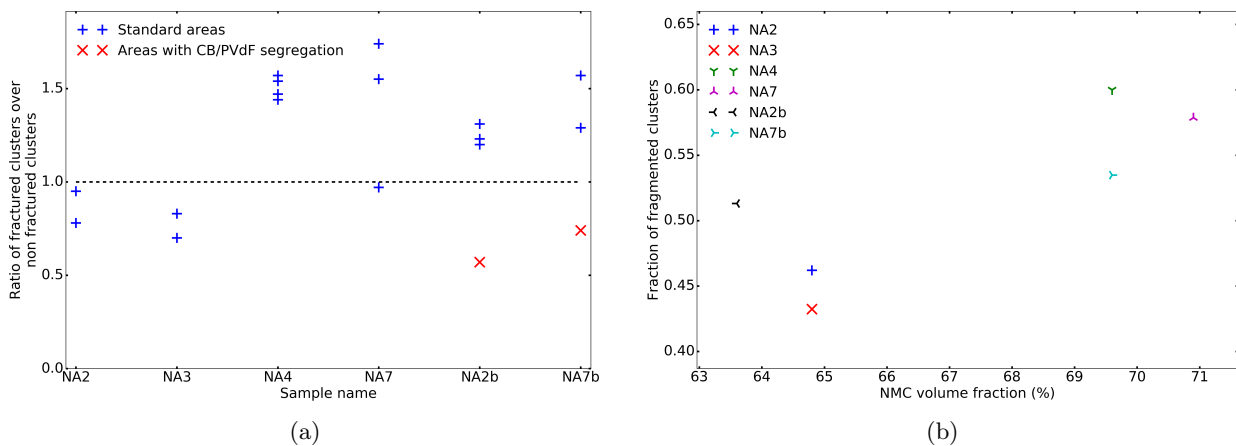


FIGURE 4.6 – (a) Ratio du nombre de clusters fracturés sur le nombre de clusters non fracturés. (b) Fraction de clusters fragmentés en fonction de la densité de l'électrode.

Un traitement de segmentation et de labelling automatique a été mené sur les cross-sections des électrodes NA2 et NA7 (voir exemples sur la figure 4.4) qui représentent chacune des deux densités cibles des électrodes du projet. Malheureusement, ce traitement présente un défaut qui introduit artificiellement de petits éclats de matière qui n'ont pas lieu d'être et sont dus tant à l'algorithme de labelling utilisé qu'à la morphologie torturée des clusters de NMC. Il est ainsi important d'arriver à filtrer ces éclats afin d'obtenir des données précises et quantifiables. La figure 4.5 nous montre la distribution volumique en taille (diamètre équivalent) des clusters après nettoyage des parties artificiellement introduites. Cette étape de filtrage est dirigée par un examen visuel et montre qu'il n'y a pas de démarcation claire entre les éclats artificiels et les grains unitaires séparés des clusters de NMC du fait de leur taille respective. Il est donc délicat d'introduire un critère systématique pour corriger le process automatique. Un «seuil de nettoyage» a néanmoins été défini pour chaque cross-section, nous avons ce faisant également quantifié le pourcentage de surface de NMC perdue. Celle-ci vaut 2,2% et 6,5% pour NA2 et NA7 respectivement en regroupant toutes les images analysées. Ce «seuil de nettoyage» nous semble ainsi acceptable du fait qu'il n'altère pas trop la surface analysée conformément à ce qui ressort d'une inspection visuelle. Cependant, un seuil plus restrictif (cohérent avec le diamètre caractéristique des clusters non calandrés par exemple) pourrait être vu comme un moyen d'extraire les clusters laissés intacts ou quasi inaltérés par la fabrication de l'électrode. Dans notre cas, cela a conduit à une perte de surface de NMC de 32,9% et 48,7% pour NA2 et NA7 indiquant qu'une partie somme toute importante des clusters est impactée. Une chose claire se détache cependant : nous avons une fragmentation des clusters de NMC lors de la fabrication des électrodes, fragmentation visible au travers de la réduction du diamètre moyen des clusters comparé à celui de la poudre brute.

Les micrographies de quelques cross-sections sont présentées figure 4.4 et une analyse du ratio du nombre de clusters fracturés sur le nombre de clusters intacts sur la figure 4.6a. La figure 4.6b est une représentation de la fraction de clusters fragmentés (nombre de fragmentés sur nombre total) en fonction de la fraction volumique de NMC dans l'électrode. Il est à noter que, plus l'électrode est calandree (haute fraction volumique), plus les clusters de NMC sont fragmentés. Il y a en effet environ 47% de clusters fragmentés dans les électrodes moins calandrees (NA2, NA3, et NA2b) pour 57% dans les plus calandrees (NA7, NA4, et NA7b). La figure 4.6a nous montre également les cas particuliers des zones contenant les agglomérats massifs de CB/PVdF (croix rouges) qui peuvent être vues dans les électrodes. Ces zones témoignent d'une moindre fragmentation des clusters de NMC comparées aux autres, ce qui est certainement dû au fait que les agglomérats de CB/PVdF peuvent accommoder les contraintes mécaniques vues localement lors du calandrage.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre se concentre sur l'étude des microstructures d'électrodes à une échelle assez globale : celle du film d'électrode. Une vue d'ensemble des différentes échelles qui peuvent se présenter dans une électrode, en précisant celles qui seront prises en compte dans cette étude, est introduite au début du propos avec une brève et rapide description des morphologies. Il s'ensuit une étude des défauts macroscopiques qui ont pu être constatés dans les électrodes étudiées. Il en ressort qualitativement que ces électrodes sont globalement exemptes de défauts importants

visibles à une échelle macroscopique. L'effet de la fabrication et du calandrage sur les clusters de NMC et leur fragmentation est également discuté ici. Dans un premier temps, le diamètre moyen des clusters de NMC vierges de toute étape de fabrication est déterminé à  $5\mu\text{m}$  et celui des grains unitaires composant les clusters à  $258\text{nm}$ . Ensuite, différentes analyses portant sur les fractions de clusters fragmentés et les distributions de volume des clusters en fonction de leur diamètre équivalent sont menées. Il découle de ces données qu'une fragmentation des clusters de NMC a bien lieu lors de la fabrication des électrodes et que cette fragmentation semble augmenter avec le calandrage. Une analyse plus poussée à l'échelle plus fine des volumes FIB/SEM est présentée dans le chapitre 5 suivant et comprend les interactions du NMC avec les autres phases ainsi qu'une analyse globale de la microstructure des électrodes à l'échelle locale.

## Chapitre 5

# Analyses de la microstructure à l'échelle locale à partir des volumes FIB/SEM

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Segmentation des volumes FIB/SEM</b>	<b>59</b>
5.1.1	Artefacts	60
5.1.2	Méthode de segmentation et post-traitement	62
<b>5.2</b>	<b>Analyses microstructurales poussées</b>	<b>65</b>
5.2.1	Mesures génériques : fractions volumiques ; percolation et tortuosité des différentes phases	65
5.2.2	Paramètres microstructuraux impactant le transport ionique	71
5.2.3	Paramètres microstructuraux impactant la conduction électronique	80
<b>5.3</b>	<b>Comparaison et analyses pour les électrodes du projet ; synthèse des résultats</b>	<b>85</b>
5.3.1	Comparaisons entre électrodes de la série NAX	87
5.3.2	Comparaisons par rapport aux électrodes de la série NAXb	88
5.3.3	Résumé	90
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>90</b>

---

## 5.1 Segmentation des volumes FIB/SEM

Une fois l'acquisition du volume FIB/SEM effectuée, il convient de post-traiter les images et de les segmenter afin de pouvoir les utiliser pour les quantifications et les simulations FFT. Pour la segmentation, les deux volumes BSE et SESI seront mis à contribution, un extrait de chaque type de volume brut d'acquisition est montré figure 5.1.

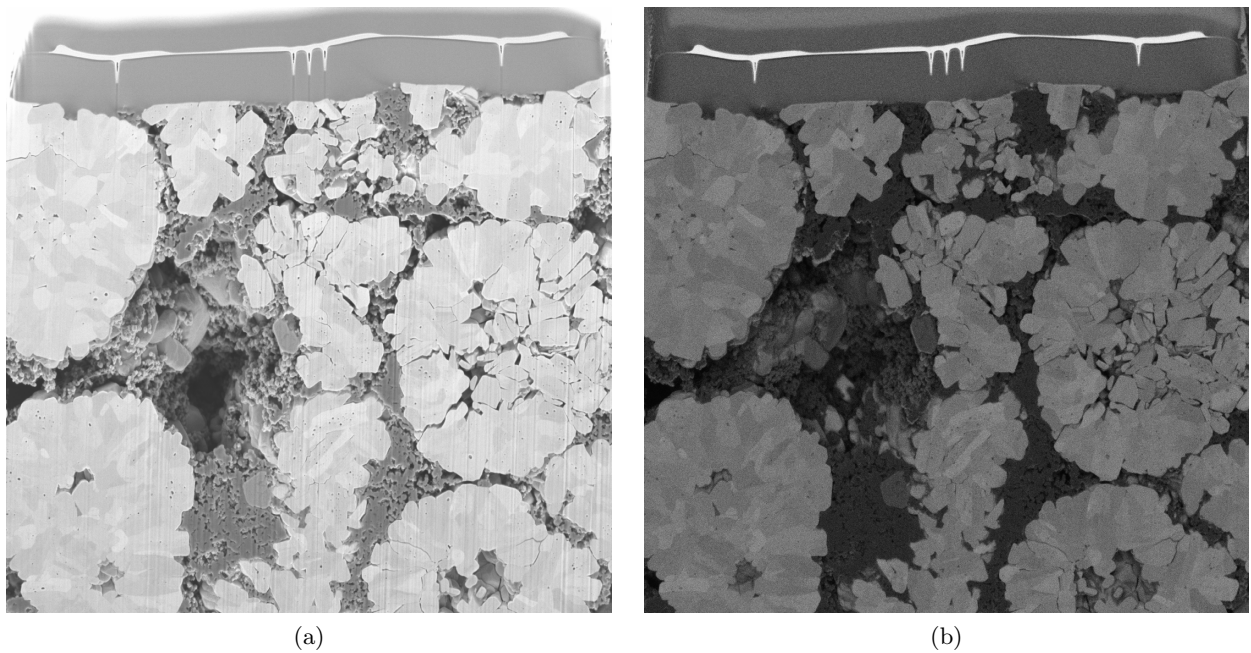


FIGURE 5.1 – Exemple de résultats bruts après l'acquisition FIB/SEM, (a) extrait du volume SESI, (b) extrait du volume BSE. La couche supérieure correspond aux dépôts de protection *cf.* figures 2.7 et 5.4. Les images sont extraites des données pour l'électrode NA2b.

### 5.1.1 Artefacts

On peut voir dans les images de la figure 5.1, que les volumes issus de FIB/SEM ne sont pas exempts d'artefacts. Certains de ces artefacts devront être corrigés alors que d'autres seront mis à profit pour la segmentation de l'image. On rencontre dans ces images principalement deux types d'artefacts, l'effet de drapé et le *shine through artifact* qui sont décrits dans les sous parties suivantes.

#### 5.1.1.1 Effet de drapé

Le premier type d'artefact, l'effet de drapé, est dû au processus d'abrasion ionique d'une microstructure poreuse. Il apparaît sous la forme de stries verticales principalement dans les images SESI comme illustré figure 5.1a. Si ces stries ne sont pas trop prononcées, elles n'influencent pas sur les images BSE du fait de la nature même des données collectées (*cf.* figure 5.1b). Cet artefact peut être assez aisément corrigé en faisant appel au filtre de Gabor du plugin fiji VSNR (V2 [FEH 12]). Le résultat de cette correction est illustré figure 5.2.

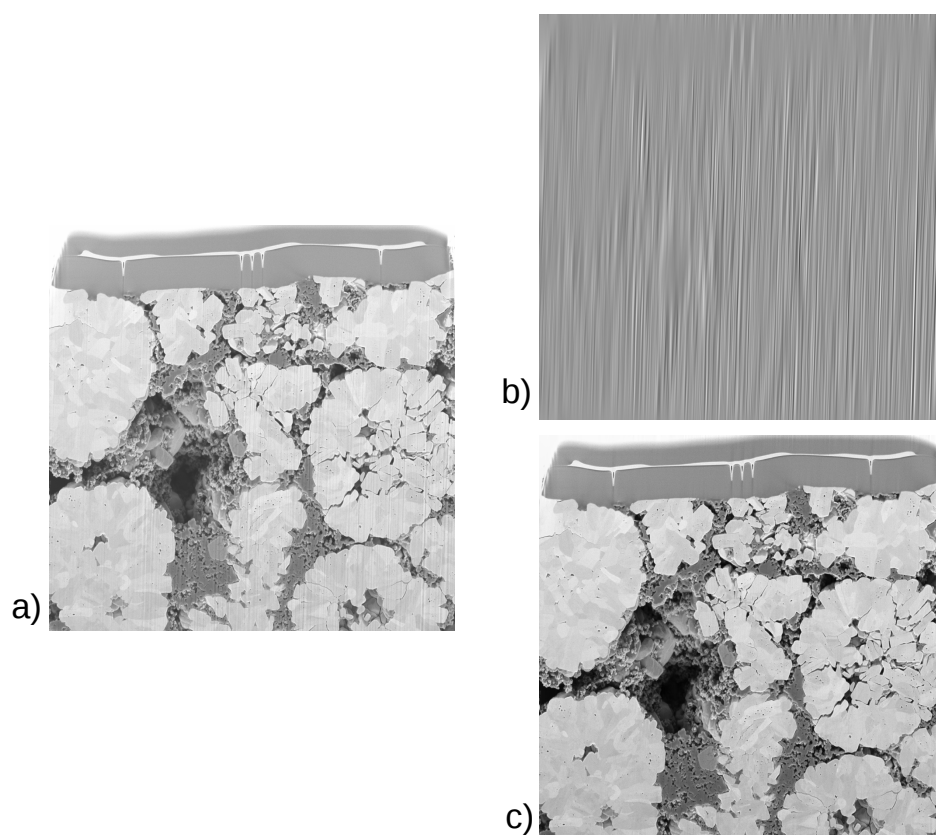


FIGURE 5.2 – Exemple de résultat du processus de correction de l’effet de drapé. Sur la gauche (a) se trouve l’image initiale, en haut à droite (b) le bruit soustrait et en bas à droite (c) le résultat du processus. Les images sont extraites des données pour l’électrode NA2b.

### 5.1.1.2 *Shine Through artifact*

Le deuxième type d’artefact, le *shine through artifact*, est quand à lui inhérent à l’imagerie électronique et au fait qu’elle permette de voir dans la profondeur des porosités. Cela crée une zone de niveau de gris étendue au sein des porosités qui vient fausser les histogrammes et empêcher l’utilisation de méthodes classiques de segmentation par seuillage du niveau de gris. Cependant, si l’on observe le volume par le côté, cet artefact forme des gradients allant du fond de la porosité à la zone de matière, gradients qui peuvent être mis à contribution pour segmenter la microstructure poreuse comme décrit dans [PRI 13, ETI 17]. Un exemple de ces gradients est visible figure 5.3.

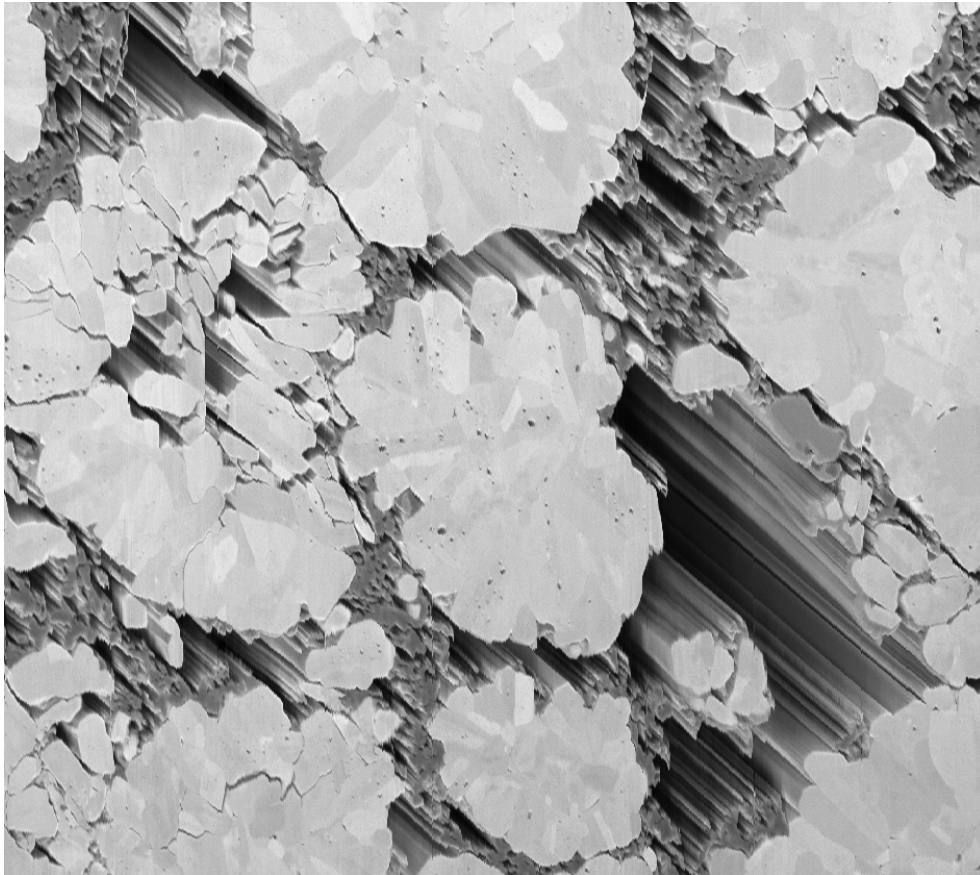


FIGURE 5.3 – Exemple de zone de gradients dans les porosités dues au *shine through artifact*. L'image est extraite des données pour l'électrode NA2b.

### 5.1.2 Méthode de segmentation et post-traitement

La méthode de segmentation et post-traitement présentée ici repose en grande partie sur les travaux réalisés par [PRI 13] pour la théorie de l'algorithme et [ETI 17] pour la création d'une macro Fiji reprenant cet algorithme. Un travail d'optimisation et l'ajout de quelques options ont été réalisés dans le cadre de cette thèse.

Une fois les volumes bruts récupérés du FIB/SEM, la première étape est de réaligner les images dans chaque volume pour corriger les dérives de l'acquisition et assurer une bonne continuité entre les images. Cette étape est réalisée grâce au plugin *MultiStackReg* de Fiji. Les corrections d'alignement se font seulement au travers de translations dans le plan des images. Cela suppose que l'on néglige d'éventuels défauts de rotation que ce soit dans le plan des images ou hors de ce plan. Ce genre de défauts de rotation dans le plan des images semble cependant peu probable au vu de la méthode d'acquisition. Pour ce qui est des défauts de rotation hors plan, leur existence impliquerait que l'abrasion ionique ne soit pas uniforme au sein d'une même étape d'abrasion ce qui n'est pas quantifiable avec notre méthode. Nous devons donc nous contenter d'une rapide inspection visuelle pour vérifier que cette hypothèse est valide. Il est évident que l'épaisseur de chaque couche d'abrasion varie lors de l'acquisition mais corriger cela impliquerait

d'utiliser une stratégie d'interpolation qui semble difficile à mettre en place. Cette variation d'épaisseur est discutée chapitre 8.

Afin de réaliser cette étape de réalignement des images et d'éviter le fameux problème du dilemme «concombre / banane», les opérations sont concentrées sur une zone comprenant uniquement les marques de régulation dans les dépôts carbonés et tungstène. En effet, les algorithmes de réalignement auront tendance à rendre rectiligne une microstructure naturellement incurvée (et ainsi transformer la banane en concombre). Il est donc bon de se concentrer sur une zone naturellement rectiligne afin de limiter au maximum ce biais. La zone de dépôts fait au FIB est donc parfaite pour cela car les marques de tungstène sont sur un plan rendu le plus rectiligne possible par le premier dépôt carbone et le contraste tungstène/carbone (accentué sur les images BSE) offre une très bonne visualisation des marques. Ainsi, un sous volume concentré autour des marques dans les dépôts est extrait du volume BSE (*cf.* figure 5.4) pour réaliser la première partie du réalignement. À l'issue de cette partie et après vérification visuelle du résultat, une matrice de translation est calculée et appliquée aux volumes complets finissant ainsi l'étape de réalignement. Les zones avec les dépôts sont ôtées des volumes car elles ne seront plus nécessaires et gêneront les étapes suivantes.

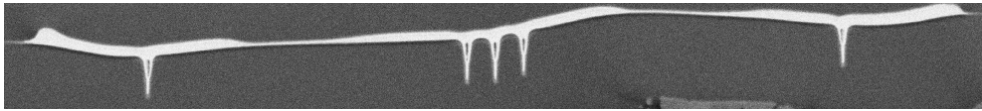


FIGURE 5.4 – Exemple de zone centrée autour des marques dans les dépôts et utilisée pour le réalignement des volumes FIB/SEM. Le réalignement se fait à partir de ces informations seules pour être optimisé. Extrait des données BSE pour l'électrode NA2b.

L'étape suivante consiste à améliorer la qualité des images dans les volumes. La première partie consiste à retirer l'effet de drapé à l'aide du plugin VSNR dans les images SESI. Il est également possible d'utiliser ce plugin (filtre de Dirac) pour débruiter les images BSE qui ont naturellement un bruit de fond plus important que les images SESI comme illustré figure 5.5.



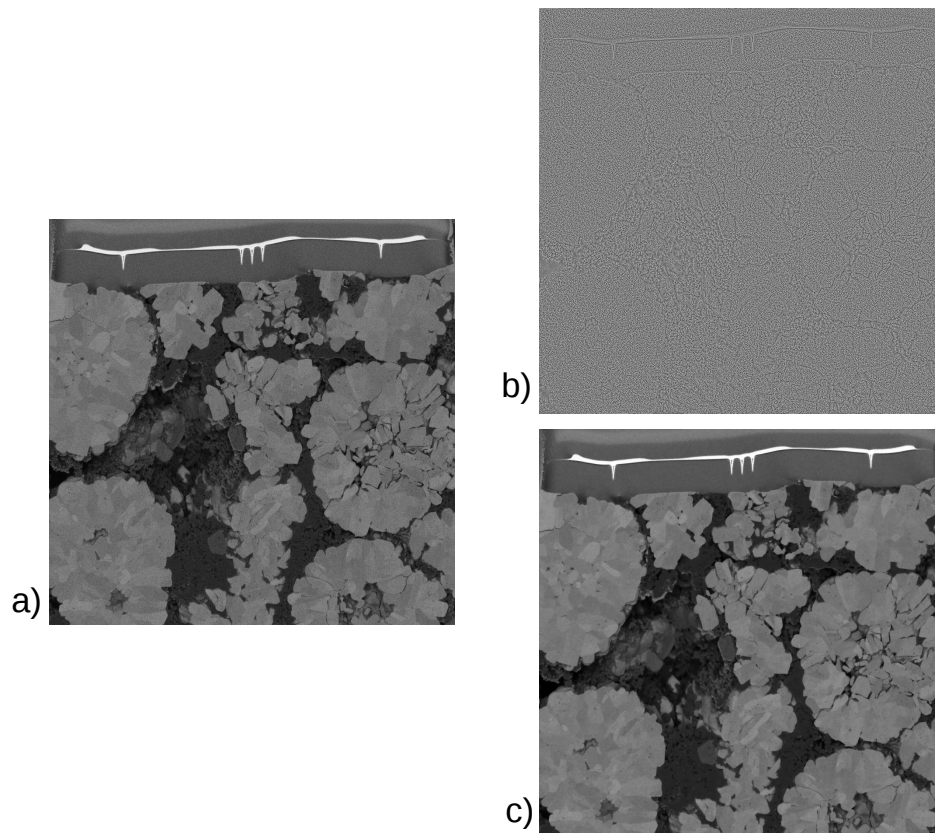


FIGURE 5.5 – Exemple de résultat du processus de nettoyage du bruit de fond avec VSNR. L'image initiale (a) se trouve sur la gauche, en haut à droite (b) le bruit de fond et en bas à droite (c) le résultat du nettoyage. Les images sont extraites des données pour l'électrode NA2b.

La suite des opérations consiste à appliquer l'algorithme de segmentation au travers de la macro *fiji*. Le détail de toute l'opération de segmentation est donné dans l'annexe A et résumé ci-après. La macro a pour but de séparer les phases de matière de la porosité. Son fonctionnement à été amélioré dans le cadre de cette étude. Elle utilise comme données d'entrée les deux stacks d'images nettoyées et réalignées ainsi que quelques valeurs de seuil pour les étapes intermédiaires. Une fois cette étape réalisée, il faut encore séparer la phase de AM et celle de CB/PVdF. À partir du résultat de la segmentation cela peut se faire simplement au moyen de simples seuils de niveau de gris sur les images SESI et BSE couplés à des opérations booléennes avec le résultat de la macro. Une étape d'optimisation supplémentaire peut éventuellement être réalisée pour éliminer quelques défauts qui pourraient rester. Par exemple avec des érosions/dilatation ou un filtrage enlevant les sous volumes de chaque phase faisant quelques voxels de volumes. Cependant, les opérations d'érosion/dilatation ont tendance à modifier la morphologie globale ce qui, pour des microstructures aussi fines que celles de cette étude, peut avoir un effet «lissant» négatif pour le résultat final.

Dans l'idéal, cela suffirait à obtenir le volume segmenté final. Cependant, la présence de certaines imperfections dans les volumes FIB/SEM limitent l'efficacité de cette méthode automatique de segmentation. Cela génère des artefacts de segmentation qui doivent malheureusement

être nettoyés à la main lors d'une étape supplémentaire longue et fastidieuse. Les limitations de la méthode de segmentation et les défauts des images conduisant à ces limites sont discutés dans le chapitre 8.

## 5.2 Analyses microstructurales poussées

La majorité des valeurs brutes extraites des volumes FIB/SEM sont rassemblées dans les tableaux 5.1, 5.3, 5.4 et 5.5.

### 5.2.1 Mesures génériques : fractions volumiques ; percolation et tortuosité des différentes phases

TABLE 5.1 – Comparaison entre les fractions volumiques mesurées sur les volumes FIB/SEM et celles provenant des données fabricant.

Nom	Fraction volumique (%)								
	NMC			CB/PVdF			Porosité		
	FIB/SEM	Fabricant	Erreur relative* (%)	FIB/SEM	Fabricant	Erreur relative* (%)	FIB/SEM	Fabricant	Erreur relative* (%)
NA2	70,5	64,8	8,7	4,8	7,2	-33,3	24,7	28,0	-11,6
NA3	61,0	64,8	-5,9	4,7	7,2	-34,7	34,4	28,0	22,9
NA7	69,1	70,9	-2,5	5,0	7,9	-36,8	25,9	21,2	22,3
NA2b	68,6	63,6	7,8	8,3	10,4	-20,3	23,2	26,0	-11,0
NA7b	72,4	69,6	4,0	7,9	11,3	-39,9	19,8	19,1	3,9

\* Relatif aux données fabricant

TABLE 5.2 – Dimensions des volumes numériques issus du FIB/SEM

Nom	Dimensions ( $\mu\text{m}^3$ )
NA0	–
NA2	9,36 × 8,8 × 7,07
NA3	10,4 × 8,1 × 6,47
NA4	–
NA7	10,66 × 8,76 × 9,18
NA2b	10,88 × 8,34 × 9,38
NA7b	10,86 × 8,8 × 9,32

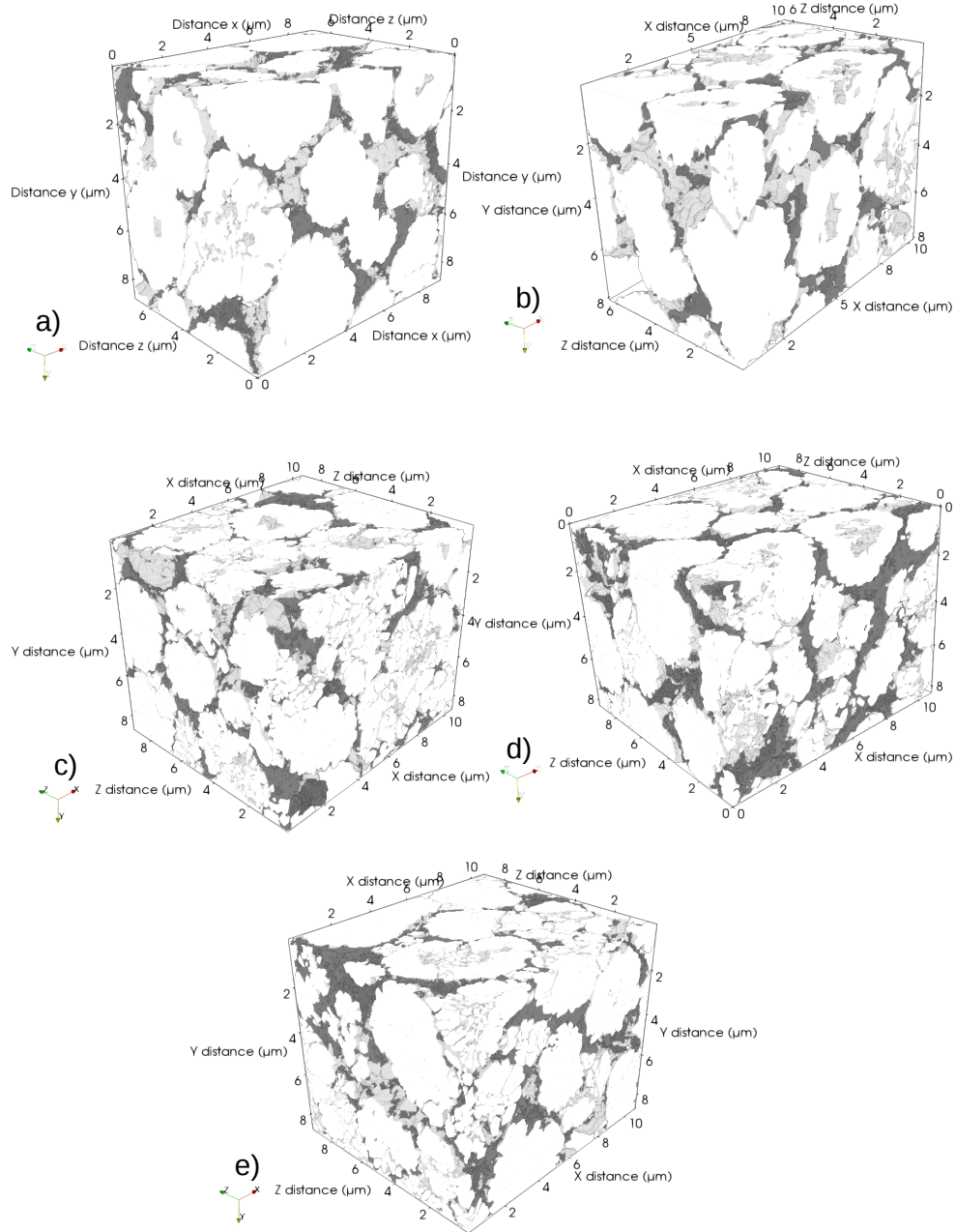


FIGURE 5.6 – Vues 3D des volumes FIB/SEM segmentés utilisés dans cette étude. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b.

TABLE 5.3 – Valeurs d'intraconnectivité, surface spécifique de la phase de NMC et tortuosité moyenne dans les volumes FIB/SEM étudiés pour les phases concernées.

Nom	Intraconnectivité (%)			Tortuosité géométrique moyenne			Surface spécifique de NMC ( $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ )*
	NMC	PVdF/CB	Porosité	NMC	PVdF/CB	Porosité	
NA2	100	71,4	97,3	1,06	1,21	1,06	2,56
NA3	96,4	30,7	97,9	1,04	1,26	1,05	3,23
NA7	100	62,7	98,1	1,02	1,22	1,04	5,2
NA2b	99,8	97,3	97,7	1,03	1,29	1,04	4,24
NA7b	99,9	95,1	98,8	1,00	1,31	1,05	5,42

\* Surface par unité de volume de NMC, les contacts avec la porosité close (interne aux clusters) sont ignorés. Comprend toutes les interfaces avec les autres porosités et le CB/PVdF, cf. tableau 5.5 pour le détail.

Le tableau 5.1 présente une comparaison entre les fractions volumiques issues de la segmentation des volumes FIB/SEM et celles provenant des données fabricant et le tableau 5.2 la taille des volumes FIB/SEM après segmentation.

On constate avec le tableau 5.1 que la composition locale des volumes FIB/SEM dévie plus ou moins de la composition moyenne constatée par le fabricant. Systématiquement, la fraction volumique en CB/PVdF est localement significativement moindre que sur la globalité de l'électrode. De fait, une diminution de 20 à 30% est constatée sur tous les échantillons. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'agglomérats massifs de CB/PVdF présents ponctuellement dans les électrodes. Agglomérats qui ont pu être observés visuellement sur des cross-sections de toutes les électrodes et dont des exemples sont visibles sur la figure 4.4. Leur présence diminue donc la quantité de CB/PVdF effectivement active dans l'électrode par rapport à ce qui était initialement visé, réduisant donc sans doute les performances relatives à la conductivité électronique.

Cette dispersion incomplète de la phase de CB/PVdF est attribuable à la nature des interactions dans l'encre d'électrode, qui tendent à produire une agglomération de la phase CB/PVdF, et/ou à un mélangeage insuffisant de l'encre d'électrode. Le manque de CB/PVdF dans tout le volume de l'électrode, à l'exclusion des endroits où se situent les agglomérats, est en toute logique préjudiciable à la percolation de cette phase et donc à la conductivité électronique de l'électrode [LIG 07]. On s'attend également, d'après la littérature, à ce que les performances électrochimiques soient négativement affectées si la conductivité électronique résultante, ainsi que la connectivité de la matière active avec la phase CB/PVdF, sont en-deçà de valeurs critiques [BES 17]. Les travaux conduits par Sacris Jeru Tambio [TAM 20] ont toutefois montré que l'absence de percolation de la phase CB/PVdF n'est pas préjudiciable aux performances électrochimiques des électrodes de la série NAX, ce qui est attribuable à la conductivité électronique élevée du NMC<sub>532</sub>, ainsi qu'à pu le mesurer Anshuman Agrawal [AGR 20]

De plus, On constate pour NA2 et NA2b que les fractions volumiques de NMC et porosité sont respectivement supérieures et inférieures à celles mesurées au global. NA3 présente une tendance opposée. NA2 et NA3 ont en effet une composition moyenne similaire mais leur composition locale différent. NA2 est plus dense en NMC et moins poreuse alors que le contraire est

constaté pour NA3. Ces deux volumes témoignent des fluctuations de composition qui peuvent advenir à une échelle aussi fine que celle du FIB/SEM ( $\sim 10^3 \mu\text{m}^3$ ). Le volume de NA7b montre une fraction de NMC supérieure à la moyenne alors que sa porosité reste similaire du fait du défaut en CB/PVdF. En ce qui concerne NA7 les fractions volumiques de NMC locale et moyenne sont similaires, le manque de CB/PVdF se traduisant par une augmentation de la porosité.

En dépit de leur densité différentes en moyenne, les électrodes NA2 et NA7 sont similaires à l'échelle locale. En effet, leurs fractions volumiques de NMC, CB/PVdF et porosité sont globalement proches. Néanmoins, le volume NA7 révèle des clusters de NMC beaucoup plus fragmentés que pour NA2 résultants du calandrage plus important qui a été appliqué sur NA7. En effet, la surface spécifique (libre) de NMC (en  $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$  de NMC) vaut respectivement 2,55 et 5,2 pour NA2 et NA7. De manière inverse, bien que NA2 et NA3 aient, au global, la même composition volumique, leurs volumes FIB/SEM en indiquent des différentes du fait d'écarts au niveau de la porosité (supérieure pour NA3 par rapport à NA2). Cependant, leur état de fragmentation du NMC apparaît similaire dans les volumes FIB/SEM avec une surface libre de NMC de  $2,55 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$  pour NA2 et  $3,24 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$  pour NA3. Le degré de fragmentation est également similaire pour les deux électrodes les plus calandrées, NA7 et NA7b, avec respectivement 5,2 et  $5,42 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ . NA2b raconte sur ce point une histoire légèrement différente avec une surface libre de NMC ( $4,24 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ ) intermédiaire entre celles de NA2 et NA3 et celles de NA7 et NA7b. Deux clusters de NMC relativement intacts furent isolés avec leurs interfaces (un de NA2 et l'autre de NA2b, diamètres équivalents respectifs de 4,16 et 4,56  $\mu\text{m}$  en accord avec les mesures sur la poudre de NMC), cela nous a permis de calculer leur surface spécifique, respectivement 2,62 et  $2,89 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ . Les contacts avec les clusters de NMC voisins n'ont bien entendu pas été pris en compte pour calculer cette surface libre de NMC car cette donnée n'était pas accessible dans les volumes FIB/SEM. Une comparaison à cette valeur moyenne suggère que NA2 et NA3 disposent de clusters de NMC relativement intacts (surtout NA2), alors que les autres volumes possèdent des clusters plus fracturés ce qui est cohérent avec la figure 4.6b).

La fracturation des clusters de NMC à l'échelle locale peut être comparée à celle de l'échelle macroscopique en regardant la fraction de cluster fracturés (observée sur les cross-sections) et la surface spécifique de NMC dans les volumes FIB/SEM. Ces deux paramètres sont tracés sur la figure 5.7 et semblent corrélés au premier ordre avec une dispersion raisonnable. Des travaux de simulation récents sur des électrodes au NMC [SAN 19] ont montré une modification de la surface spécifique de NMC croissante avec le calandrage. Cependant, cette modification va dans le sens d'une décroissance de la surface spécifique avec le calandrage, ce qui va à l'encontre des résultats obtenus ici sur les volumes FIB/SEM. Cette différence notable peut s'expliquer par le fait que les simulations numériques à l'origine de ces résultats utilisent des sphères parfaites et pleines (modélisation par éléments discrets) pour modéliser les clusters de NMC. Ces clusters simulés ne sont donc pas affaiblis mécaniquement par une structure creuse et ne peuvent de toute manière pas se fracturer pour libérer plus de surface libre à l'instar de ce qui est observé à l'échelle locale ici ou dans [EBN 13]. Ces simulations montrent également un accroissement du nombre de ruptures de contacts entre les clusters de NMC avec augmentation du calandrage. Ceci est cohérent avec les résultats présentés ici, si l'on transpose assez librement, mais de manière cohérente, cette rupture de liens non pas au CB/PVdF seul mais aussi à la fracturation des clusters de NMC.

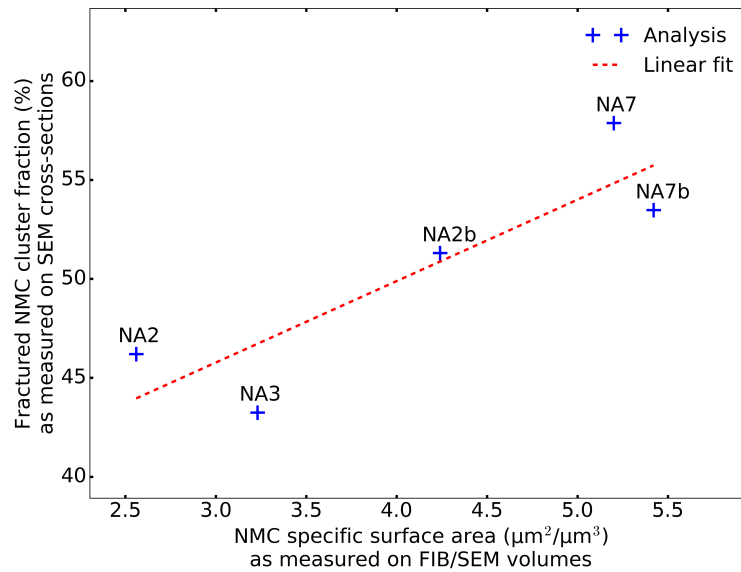


FIGURE 5.7 – Fraction de clusters fragmentés, déterminée sur des coupes d'électrodes observées au MEB, en fonction de la surface spécifique (en  $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$  de NMC) de la phase NMC calculée sur les volumes FIB/SEM.

Même si, comme nous venons de le voir, la composition locale des volumes de FIB/SEM diffère de celle mesurée au global, nous montrons ici que la microstructure ainsi capturée est caractéristique des spécificités (état de calandrage, contenu en CB/PVdF, *etc.*) des électrodes étudiées. Cela est cependant légèrement à nuancer pour l'état de fragmentation du NMC observé dans les volumes FIB/SEM de NA2 et NA3 qui montrent des valeurs proches de celle des clusters isolés, valeurs qui sont donc peut-être un peu faibles comparativement au nombre de clusters fragmentés visibles sur les images de cross-section (échelle plus globale donc).

Il est possible de déduire à quel point une phase est bien connectée (percolée) en regardant sa valeur d'intraconnectivité. Si l'on porte attention aux phases de NMC et de porosité, il en ressort que leur intraconnectivité va de 96% jusqu'à quasiment 100% dans tous les volumes, indiquant par là une très forte percolation de ces phases. Les valeurs obtenues pour la phase de CB/PVdF ne sont cependant pas toutes aussi homogènes. NA3 montre une intraconnectivité de 30,7% ce qui dévoile un état non percolé confirmé par une analyse visuelle du volume 3D. Dans le même ordre d'idée, NA2 et NA7 ont des intraconnectivités respectives de 71,4 et 62,7% qui peuvent être analysées comme un état proche du seuil de percolation. Ce qui est également confirmé par l'analyse des volumes 3D qui révèle une légère percolation de cette phase comme illustré sur la figure 5.8 qui montre visuellement l'état de percolation du CB/PVdF dans les volumes FIB/SEM. Il faut entendre par là que le CB/PVdF ne percole pas de manière isotrope et que seules certaines directions le sont et le plus souvent au travers de fins tunnels. Les volumes NA2b et NA7b, quand à eux, affichent une intraconnectivité au dessus de 95% prouvant par là une très bonne percolation du CB/PVdF dans ces électrodes.

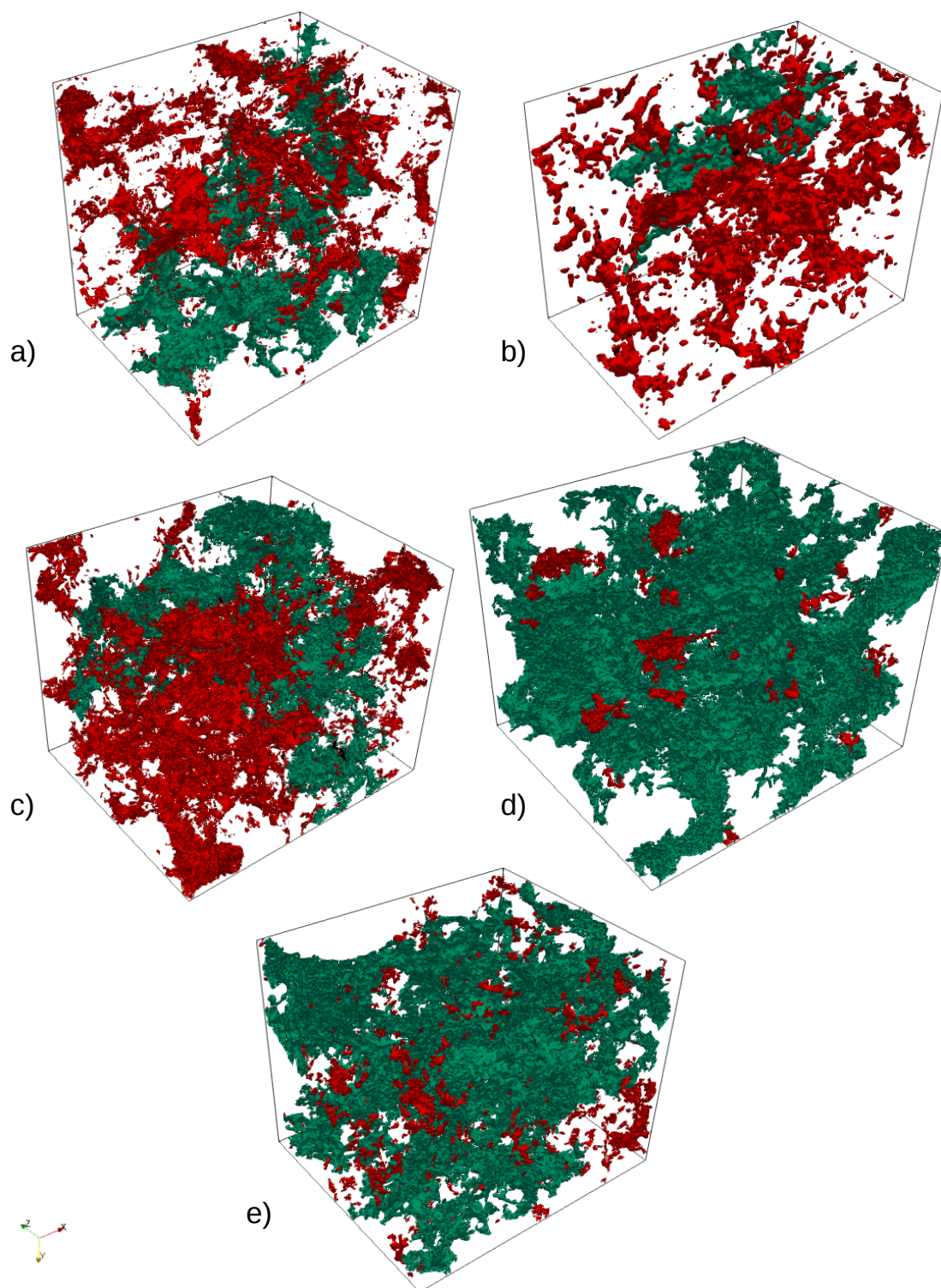


FIGURE 5.8 – Visualisation de l'état de percolation de la phase de CB/PVdF dans les volumes FIB/SEM. L'agglomérat présentant le plus gros volume (percolant si au dessus du seuil) est représenté en vert et les autres en rouge. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b.

En ce qui concerne la tortuosité géométrique moyenne, la phase de NMC et la porosité présentent des valeurs basses entre 1 et 1,06 indiquant qu'une majorité du volume peut être traversée en ligne quasi rectiligne. Néanmoins, la phase de CB/PVdF présente des valeurs de tortuosité plus élevées entre 1,21 et 1,31. Ces valeurs sont en effet assez conséquentes pour une tortuosité géométrique. Elles révèlent que la phase de CB/PVdF a une morphologie complexe et assez intriquée. Cela semble cohérent avec les examens visuels des volumes FIB/SEM qui montrent une forme en «toile d'araignée» pour le liant conducteur. Ainsi qu'une localisation préférentielle aux jonctions entre les clusters de CB/PVdF, tant pour les volumes avec une haute fraction volumique de CB/PVdF, que pour ceux où celle-ci est faible. Il n'est par ailleurs pas étonnant de voir la tortuosité augmenter dans une microstructure aléatoire lorsque la fraction volumique de phase diminue.

## 5.2.2 Paramètres microstructuraux impactant le transport ionique

### 5.2.2.1 Méthodes

La diffusion des ions lithium est souvent décrite comme le facteur limitant pour les performances effectives des batteries lithium-ion. Il est, *de facto*, nécessaire de permettre une irrigation importante de la surface des clusters de NMC<sub>532</sub> au travers de la présence d'un réseau large, peu tortueux et percolant de porosité (remplie par l'électrolyte en phase de fonctionnement) au sein de l'électrode. Au cours du processus de fabrication, et plus précisément sous l'effet du calendrage, une partie des clusters de NMC se retrouve fragmentée. Cela a pour effet d'augmenter la surface de NMC en contact avec l'électrolyte. En d'autres mots, étendre la surface disponible pour échanger des ions lithium. De surcroît, certains des clusters de NMC étant creux, leur fragmentation peut également accroître le volume accessible à l'électrolyte. Cependant, les volumes ainsi générés sont souvent étroits et assez tortueux. De plus, au vu de la manière dont elles sont générées, ces porosités ne forment que rarement un réseau percolé. D'une façon similaire, la phase de CB/PVdF délimite un autre type de porosité, principalement percolé mais étroit et tortueux. Il est également possible de définir une porosité fermée, *i.e.* une porosité enclose au sein des clusters de NMC et hors de portée de l'électrolyte, ne contribuant donc pas au transport des ions lithium. Toutes ces porosités sont de taille nanométrique dans nos électrodes. Ces trois types de porosité font partie intégrante de la porosité globale de l'électrode et représentent une restriction de la phase totale. Leurs pores sont tortueux et de faibles tailles, quand ils sont accessibles, soit peut favorables à une diffusion rapide du lithium. Cela permet, par différence, de définir un réseau de porosité principal constitué de branches de tailles micrométriques, assez peu tortueuses et bien percolées (avec une intraconnectivité autour de 99%) principalement formé par les cavités de l'empilement des clusters de NMC. Ce réseau, de taille micrométrique dans nos électrodes, est par conséquent le médium préférentiel pour la diffusion des ions lithium au travers de l'électrode. Cette partie va s'intéresser à la détermination de ces différents types de porosité et à l'analyse de leurs fraction volumique, percolation, intraconnectivité et tortuosité.

Il va également être question ici de l'extraction d'éléments géométriques décrivant l'impact de la microstructure sur les possibilités de transfert d'ion lithium entre le NMC et l'électrolyte au travers de leurs surfaces de contact. À cette fin, nous allons principalement nous pencher sur le cas où ces transferts sont les plus limitants, *i.e.* des cas avec une faible porosité et où



cette phase est rendue plus tortueuse par l'addition de CB/PVdF, avec une percolation de ce dernier par exemple, comme pour NA2b. Afin de procéder à une telle analyse, il est impératif d'être en capacité de séparer et identifier les différentes porosités mentionnées plus haut. Une fois ces données réunies, il devient possible d'examiner chaque élément indépendamment en ce qui concerne l'intraconnectivité, la percolation, la tortuosité et la fraction volumique. Ainsi, en couplant ces données avec les fractions volumiques des différents éléments, nous pouvons analyser la diffusion des ions lithium au travers de l'électrode. De fait, si les porosités délimitées par le NMC ou le CB/PVdF représentent la majorité de la porosité globale, les interactions entre le NMC et les ions lithium vont être réduites à cause d'un phénomène de confinement de l'électrolyte. À l'opposé, si la porosité micrométrique (que l'on peut aussi appeler ouverte) est la porosité principale, comme c'est en général le cas dans les électrodes étudiées ici, nous pouvons dire que, globalement, le transport des ions lithium ne sera pas trop négativement impacté par le confinement de l'électrolyte dans quelques régions. Cette analyse ne prend néanmoins pas en compte le fait qu'un réseau peu volumineux, mais tortueux, puisse former un fin dépôt sur la surface des clusters de NMC réduisant, dans tous les cas, l'efficacité du transfert des ions lithium dans le NMC. Une éventuelle validation de ce scénario pourra être obtenue par l'identification des surfaces de contact entre le NMC et les différentes phases (ou leurs constituants). En calculant les aires des surfaces de contact entre le NMC et les différents types de porosité, nous pouvons donc examiner plus avant l'impact de la morphologie de l'électrode sur la diffusion des ions lithium.

Intéressons nous à présent à l'identification des interfaces de contact entre le NMC et les autres phases avec l'exemple de la porosité ouverte. Dans un premier temps, la phase de NMC est extraite et dilatée sur une distance de 1 voxel. Sont ensuite extraits les voxels communs au NMC dilaté et à la phase de porosité ouverte par opération booléenne, ce qui permet d'obtenir les interfaces. Enfin, une étape de labellisation 3D (sur 26 voisins) est conduite pour les identifier. Un algorithme de *marching cube* permet de calculer les surfaces de chacune de ces interfaces.

Discutons à présent de la méthodologie utilisée pour extraire les différents types de porosité définis un peu plus tôt. Cette opération repose principalement sur l'algorithme dit de *local thickness* présenté dans la section 3.1.4 et les explications qui vont suivre sont résumées graphiquement figure 5.9. La première étape consiste à extraire la porosité enfermée dans les clusters de NMC. Pour cela l'algorithme de *labelling 3D* présenté section 3.1.2 est mis à contribution. Une fois les différents sous volumes identifiés, il suffit d'exclure le sous volume principal pour isoler la porosité close. Cette opération se justifie par le caractère hautement percolé de la porosité dans les volume étudiés, l'interconnectivité de la porosité globale est en effet autour de 99%. Dans le cas d'un matériau où la porosité ne serait pas percolante, il faudrait plutôt considérer exclure les plus gros sous volumes en se basant sur un critère de taille comme ce sont ceux-ci qui, théoriquement, fusionneraient entre eux une fois le seuil de percolation franchi. Une étape vérifiant que les sous volumes exclus ne soient pas isolés des bords du volume (en imaginant que le flux de diffusion traverse le volume) pourrait également être nécessaire, un «gros» sous volume déconnecté des bords étant, dans ce cas-ci, un sous volume isolé. La deuxième étape se réalise en calculant la carte des épaisseurs locales (via *local thickness*) sur l'inverse de la phase de NMC, *i.e.* la fusion des phases de CB/PVdF et de porosité globale. À partir de là, et comme ce qui a déjà été utilisé pour analyser les défauts macroscopiques au chapitre 4, il est possible d'extraire, par un simple seuillage basé sur un **critère de distance/taille (dans cette étude 60nm)**,

les régions les plus fines et confinées délimitées par la morphologie de la phase de NMC. Ce sont principalement les fissures et les zones de contact. Enfin, après soustraction de la porosité close afin d'être rigoureux, nous obtenons la porosité confinée par le NMC. La troisième étape est dans le même esprit avec un calcul du *local thickness* cette fois-ci uniquement sur la phase de porosité globale. Avec le même seuillage basé sur un critère de taille (le même que pour l'étape numéro deux ici), il est possible de récupérer les zones regroupant : la porosité close (au moins une partie) ; la porosité confinée par le NMC (ou partie également) et celle confinée par la phase de CB/PVdF. En soustrayant à cela les résultats des deux premières étapes, nous nous retrouvons donc avec la porosité confinée par le CB/PVdF. Cette porosité comprend des zones aux interstices entre le CB/PVdF et le NMC ainsi que la porosité interne au liant conducteur. Enfin, la quatrième et dernière étape revient simplement à soustraire les résultats des trois premières à la porosité globale afin d'extraire la porosité ouverte micrométrique. Cette façon de faire peut également définir lors de la dernière étape des pores de grandes tailles présents au sein des clusters de NMC fracturés comme appartenant à la porosité ouverte ainsi que l'on peut le constater sur la figure 5.9. Cette particularité sera discutée un peu plus loin dans ce chapitre.

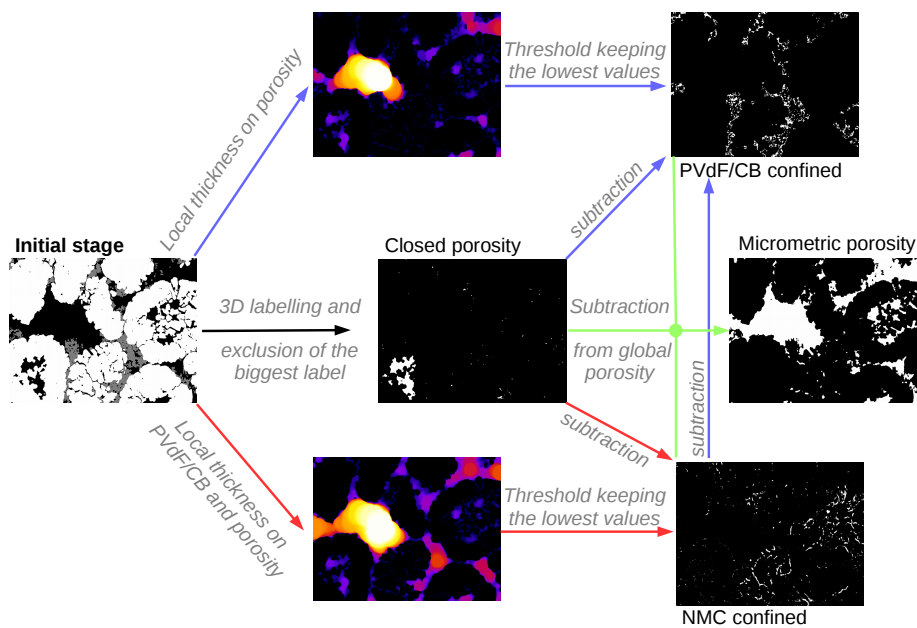
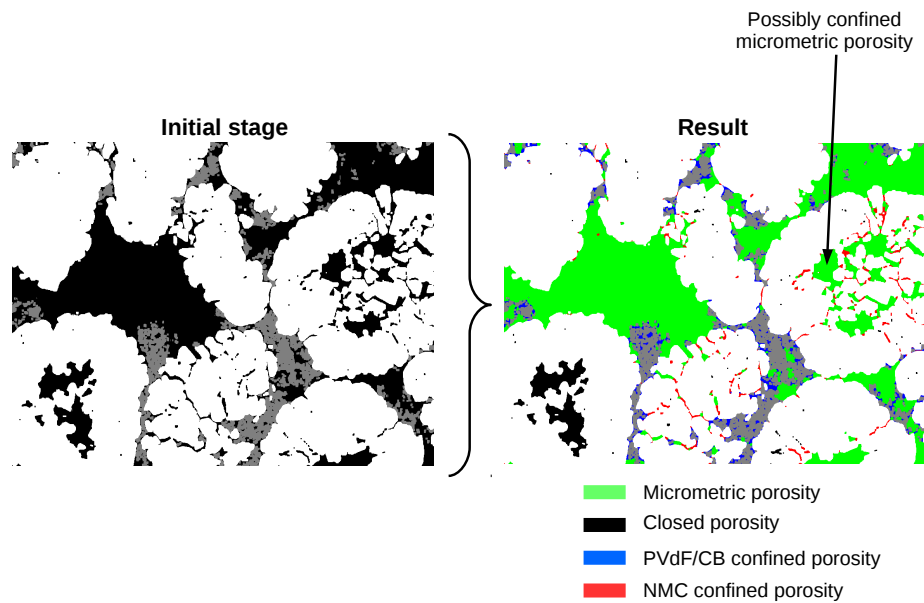


FIGURE 5.9 – Schéma explicatif de la méthode de séparation des différents types de porosité. Les flèches colorées se réfèrent au type de porosité dans le résultat final (image à droite dans la section supérieure). Le vert est pour la porosité ouverte/micrométrique, le bleu pour celle délimitée par le CB/PVdF, le rouge pour celle définie par le NMC et le noir pour la porosité close. L'image initiale est visible à gauche de la section supérieure. Les images sont extraites des données pour l'électrode NA2b.

Deux approches sont utilisées afin d'analyser la tortuosité géométrique. La première est moyenne (*cf.* section 3.2.2) et la seconde locale (*cf.* section 3.2.3). Toutes deux se basent sur des distances euclidiennes et la dernière est mise à contribution pour obtenir des cartes locales de la tortuosité dans les différentes phases et mettre en relief les chemins de diffusion les plus courts (ou, a minima, les plus représentés). Les tortuosités sont calculées dans la direction perpendiculaire au collecteur de courant, direction dans laquelle s'effectuent principalement les phénomènes de transfert.

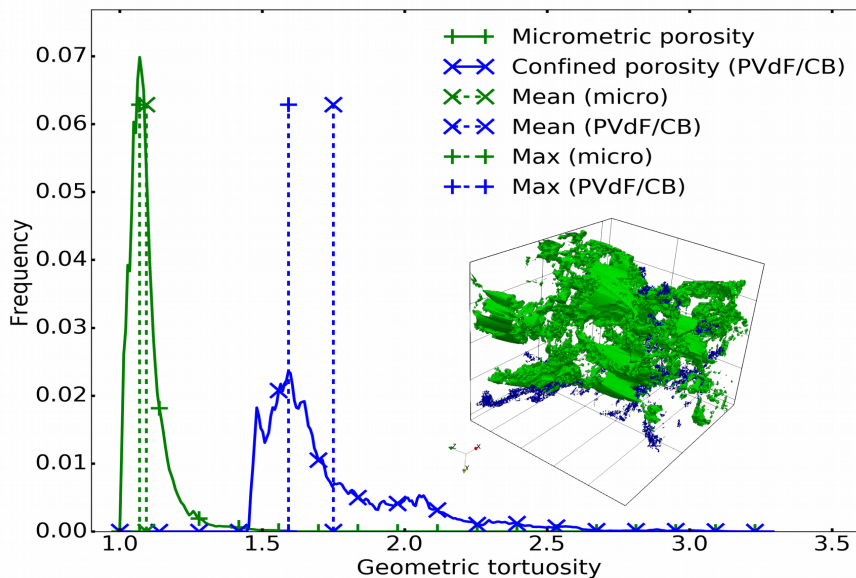


FIGURE 5.10 – Exemple d’histogramme de la tortuosité locale dans un volume avec, en encart, la visualisation en 3D des chemins les plus représentatifs de la tortuosité (fourchette à  $\pm 1\%$  autour du maximum de l’histogramme). Le vert est pour la porosité ouverte et le bleu pour la porosité confinée par le CB/PVdF, les données sont extraites de l’électrode NA2b.

La figure 5.10, présente un exemple de ce à quoi peut ressembler un histogramme de la tortuosité locale pour les porosités micrométrique et nanométrique confinée par le CB/PVdF dans le cas du volume NA2b. L’encart illustre le volume pris par les chemins de diffusion les plus représentés (sélection centrée autour du pic à environ  $\pm 1\%$ ) dans la tortuosité locale pour les deux éléments. Dans les microstructures étudiées ici la porosité microscopique est toujours percolée, à l’instar du réseau formé par la porosité nanométrique confinée par le CB/PVdF (exception faite de NA2 et NA3). Ce graphique semble confirmer que le réseau formé par la porosité microscopique est le plus praticable pour la diffusion des ions lithium du fait de sa tortuosité généralement proche de 1. Au contraire de la porosité confinée par le CB/PVdF qui apparaît très tortueuse et assez hétérogène. En résumé, il ressort de cette analyse que les ions lithium peuvent emprunter la porosité micrométrique pour voyager sur les distances les plus importantes dans l’électrode mais que certaines zones (et surfaces de NMC) ne sont accessibles que via une porosité confinée, soit par le CB/PVdF, soit par le NMC.

## 5.2.2.2 Résultats

TABLE 5.4 – Répartition des différents types de porosité pour tous les volumes étudiés.

Nom	Porosité totale (%)	Participation à la porosité totale (%)			
		Porosité micrométrique	Porosité fermée	Porosité confinée par le NMC (fractures, zones de contact...)	Porosité confinée par le CB/PVdF (zones de contact avec le NMC et porosité interne)
NA2	24,7	92,0	2,5	1,2	4,3
NA3	34,4	96,4	2,1	0,4	1,1
NA7	25,9	83,5	1,8	7,0	7,7
NA2b	23,2	84,4	2,2	4,4	9,0
NA7b	19,8	78,1	1,0	11,1	9,8

Le tableau 5.4 nous confirme que la porosité micrométrique représente bien la majeure partie de la porosité globale avec environ 80% de sa fraction volumique au minimum. La porosité fermée, quand à elle, reste quantité négligeable dans tous les volumes avec moins de 2,5% de la porosité totale. Ces deux points nous indiquent que l'architecture de ces électrodes est, *a priori*, favorable à un transport rapide des espèces de l'électrolyte car la porosité est très majoritairement micrométrique et faiblement tortueuse. Ce premier examen rapide nous apprend aussi que le volume NA2 présente plus de porosité micrométrique et moins de porosité confinée par le NMC que dans les autres électrodes. Ces données doivent néanmoins être nuancées quelque peu. Notre définition de la porosité micrométrique est en effet basée sur une notion de taille, cependant, si certaines de ces régions ne sont accessibles qu'au travers de passages confinés leur participation dans la diffusion des ions s'en trouvera fortement réduite. Ce cas de figure peut par exemple se retrouver dans des clusters de NMC creux et fracturés mais non effondrés (ou non dispersés) sur eux même comme celui indiqué par une flèche sur la figure 5.9. Une discrimination entre une porosité micrométrique accessible ou «isolée» requerrait de coupler notre analyse avec une estimation de l'accessibilité des zones. Ceci pourrait, à notre avis, être réalisé via une simulation de diffusion ou par un calcul des plus courts chemins en assignant à chaque type de porosité un coût de passage (qui peut être vu comme une sorte de coefficient de diffusion) différent comme le permettent certains des algorithmes présentés dans la section 3.2.1. Ce coût de passage pourrait éventuellement être relié à un paramètre de constrictivité locale pour raffiner le calcul.

De plus, la porosité confinée par la morphologie de la phase de NMC (contacts et fractures le long des joints de grains) tend logiquement à être plus imposante pour les électrodes les plus denses (NA7 et NA7b) en cohérence avec l'état de fragmentation du NMC plus important constaté pour ces électrodes. La porosité confinée par le CB/PVdF est, comme attendu, également plus conséquente dans les électrodes qui en contiennent plus (NA2b et NA7b). En conséquence, la porosité micrométrique décroît avec l'augmentation de la densité des électrodes ainsi qu'avec l'ajout de CB/PVdF. De fait, la porosité micrométrique représente 92% pour NA2 mais plus que 84% pour NA2b et 78% pour NA7b. NA7b souffre ainsi de la plus grande restriction de porosité ouverte. Il est important de noter que la porosité ouverte est légèrement surévaluée car l'algorithme de séparation ne fait pas le distinguo entre les pores micrométriques accessibles et

ceux «piégés» dans les clusters de NMC fracturés, comme discuté dans le paragraphe précédent. Les pores micrométriques «piégés» sont, en effet, fort probablement uniquement accessibles au moyen de canaux étroits formés par les fractures le long des joints de grain.

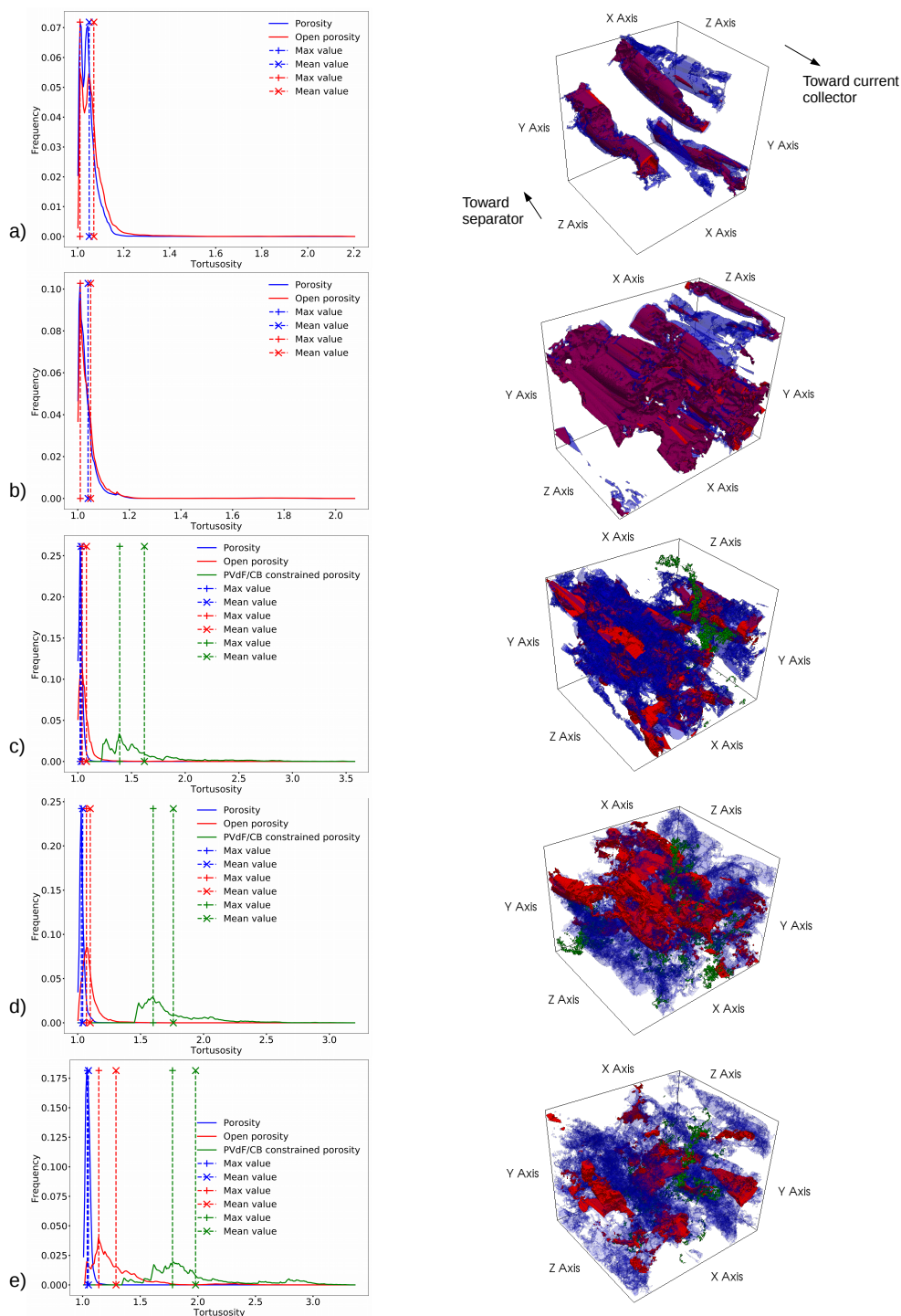


FIGURE 5.11 – Histogrammes des tortuosités locales (à gauche) pour les porosités totale, micrométrique et confinée par le CB/PVdF et les vues 3D correspondantes (zones de tortuosité à  $\pm 1\%$  autour du pic) sur la droite. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b. Pour les vues 3D, le collecteur de courant est sur la face frontale et le séparateur sur la face arrière (flèches sur la vue du volume NA2). La porosité confinée par le CB/PVdF n'est pas représentée pour les volumes NA2 et NA3 car elle ne percole tout simplement pas ici.

La figure 5.11 nous montre tous les histogrammes des tortuosités locales pour les porosités totale, micrométrique et confinée par le CB/PVdF avec les vues 3D correspondant aux zones principales de chaque champ de tortuosité. Les cartes de tortuosité locale ont été seuillées à  $\pm 1\%$  autour du maximum de l'histogramme. Cela permet de mettre en lumière les tortuosités les plus représentées dans la phase et donc les zones qui vont majoritairement contribuer à la diffusion des ions et impacter les propriétés effectives. Ces chemins (traversants et homogènes sur leur longueur) sont en effet ceux qui seront les plus empruntés statistiquement par les espèces qui diffusent ; supposer qu'ils contrôlent la diffusion globale semble donc une hypothèse raisonnable. Il est assez clair que, lorsqu'elle percole, la porosité confinée par le CB/PVdF forme une phase avec une grande tortuosité et une large dispersion des valeurs. Cela indique que cette composante de la porosité totale n'est pas performante pour le transport des ions lithium, ce qui est souligné par la morphologie visible sur les vues 3D. On peut toutefois avancer que, du fait que le réseau confiné par le CB/PVdF ait généralement de multiples connections avec la porosité ouverte, il impacte moins négativement le transport des ions lithium (à grande échelle) que ce que peut suggérer cette figure. Cette morphologie dépeint tout de même bien que la diffusion est malaisée dans ces zones, au moins à courte échelle. Pour les volumes NA2 et NA3, les histogrammes pour les porosités totale et micrométrique sont quasiment confondus alors qu'un décalage de plus en plus important se fait pour les autres électrodes. Ce décalage est probablement associé à la fragmentation plus importante des clusters de NMC. NA7b présente en effet l'écart le plus important et le plus haut taux de fragmentation. De surcroît, plus la distribution est large, plus la différence entre le maximum (valeur la plus représentée) et la moyenne de l'histogramme est importante. Cela indique, qu'en fonction de la morphologie de la phase et de la distribution de la tortuosité locale, une valeur moyenne de tortuosité peut ne pas être suffisante pour caractériser finement les phénomènes de transport.

De plus, il est visible sur les représentations 3D de la figure 5.11 que la zone extraite pour la porosité totale (en bleu) est plus large et englobe la zone extraite pour la porosité micrométrique (en rouge). Cela illustre le fait que les porosités les plus contraintes sont largement branchées sur la micrométrie et créent donc des raccourcis géométriques entre certaines zones de porosité ouverte. Néanmoins, ces «raccourcis» peuvent être localement délétères pour les propriétés de transport à cause de leur petite taille qui en font des goulots d'étranglement à contourner. Il semble donc bénéfique de faire la distinction entre les différents types de porosité afin de caractériser le plus finement possible les propriétés de transport dans les électrodes de batterie.

Le tableau 5.5 nous donne les valeurs d'interconnectivité du NMC avec les différentes phases et leur participation à la surface libre des clusters de NMC. Nous pouvons en tirer que les électrodes les plus calandrées (NA7 et NA7b) sont celles qui ont la plus grande surface d'interface avec la porosité confinée par le NMC. Il y a ainsi, pour ces électrodes, plus d'interaction entre le NMC<sub>532</sub> et des régions aisément appauvries en ions lithium, ce qui peut conduire à des performances électrochimiques réduites. Le cas de NA2b est cohérent avec le degré de fracturation visible figures 4.4 et 4.6. Ces données mettent en évidence que NA2 et NA3 ont beaucoup plus de surface de contact entre le NMC et la porosité micrométrique que les autres (56% et 77% contre 35,7 à 50%). Il nous confirme aussi que le volume NA2 est le moins fracturé (plus petite surface de contact avec la porosité confinée par le NMC).



TABLE 5.5 – Valeurs d'interconnectivité entre le NMC et les différents éléments en contact (porosités et CB/PVdF) pour les volumes FIB/SEM étudiés.

Nom	Interconnectivité* ( $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ )			Participation à la surface libre de NMC (%)		
	Porosité micrométrique	Porosité confinée par le NMC / le CB/PVdF	CB/PVdF	Porosité micrométrique	Porosité confinée par le NMC / le CB/PVdF	CB/PVdF
NA2	1,43	0,25 / 0,47	0,4	56,1	9,9 / 18,4	15,6
NA3	2,5	0,13 / 0,31	0,3	77,3	3,9 / 9,6	9,2
NA7	2,19	1,71 / 0,81	0,49	42,1	32,9 / 15,6	9,4
NA2b	2,12	0,94 / 0,68	0,5	50,0	22,2 / 16,0	11,8
NA7b	1,94	2,07 / 0,78	0,63	35,8	38,2 / 14,5	11,6

\* Surface par unité de volume de NMC, les contacts avec la porosité fermée sont ignorés

### 5.2.3 Paramètres microstructuraux impactant la conduction électronique

#### 5.2.3.1 Méthodes

Nous nous intéresserons ici principalement au matériau actif NMC et au liant polymère conducteur CB/PVdF, ces deux phases étant les seules à pouvoir conduire les électrons au travers de l'électrode. De plus, le mélange de CB/PVdF est beaucoup plus conducteur que le NMC de plusieurs ordres de grandeur. Leur répartition, et par extension percolation, va donc impacter grandement les propriétés effectives de conduction électronique et les chemins de conduction. La figure 5.12 illustre les différents types de chemins de conduction qui peuvent être présents dans les électrodes en fonction de l'état de percolation du CB/PVdF. Commençons par le cas le plus défavorable à la conduction électronique : une électrode non percolée. Dans ce cas de figure, les chemins de conduction passent à la fois par le CB/PVdF et le NMC. Ils sont donc hautement tributaires de la conduction dans les clusters de NMC. En règle générale, une forte chute de conductivité est constatée entre l'échelle du grain et celle du cluster de NMC du fait des porteurs de charge qui se retrouvent bloqués ou entravés au niveau des joints de grain résistifs qui composent le cluster [SEI 13]. De cet état de fait, deux possibilités voient le jour. Premièrement, soit les grains unitaires des clusters de NMC sont très conducteurs (notre cas) et peuvent servir de ponts entre les agglomérats de CB/PVdF (examiné plus loin), auquel cas il est possible de garder une bonne conductivité effective malgré le manque de percolation du CB/PVdF. Deuxièmement, soit les grains ne permettent pas d'assurer une jonction électrique (conductivité faible ou dimension trop faible devant la distance inter agglomérats de CB/PVdF) entre les agglomérats de CB/PVdF, auquel cas la conductivité électronique effective ne sera pas efficace. Dans le cas le plus favorable pour la conductivité électronique, le CB/PVdF est percolé au travers de l'électrode. Il existe alors deux types de chemins de conduction. L'un passe exclusivement par le CB/PVdF et est donc très favorable à la conductivité électronique, moyennant une tortuosité raisonnable. L'autre est du même type que pour les électrodes non percolées. Il peut donc former un deuxième réseau de conduction, certes moins efficace que le premier mais qui peut être thermiquement activé et venir en soutien de l'autre sous certaines conditions [AGR 20].

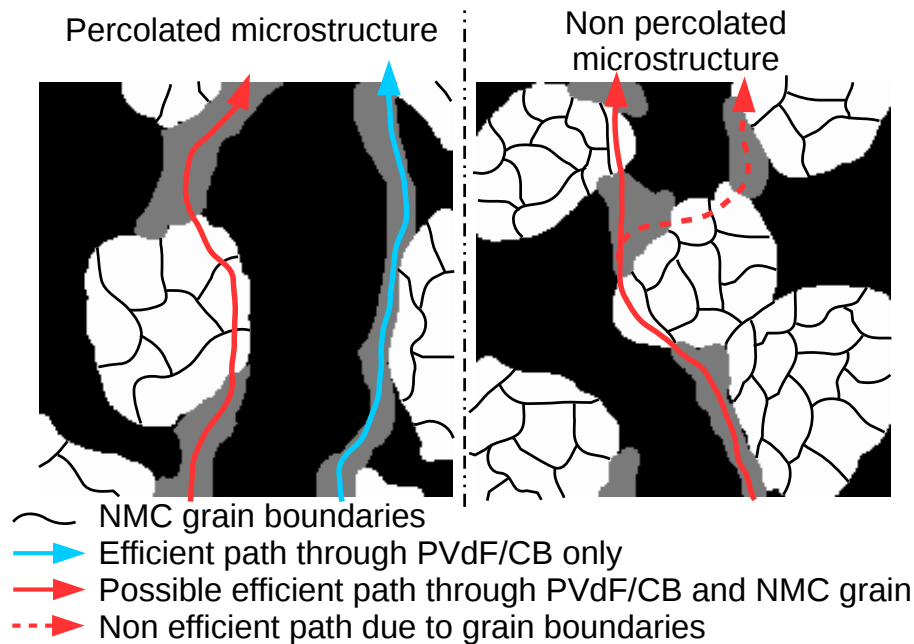


FIGURE 5.12 – Vue schématique des différents types de chemins de conduction qui peuvent être trouvés dans les électrodes de batterie lithium-ion. La phase blanche symbolise le NMC, la grise le CB/PVdF et la noire la porosité. La flèche en pointillés sur le schéma de droite illustre un chemin moins conducteur car intersectant au moins un joint de grain au contraire de celle de gauche en trait plein.

Dans cette section, nous allons nous atteler à la caractérisation des différentes interfaces et autres paramètres géométriques impactant la conductivité électronique, notamment dans le cas où une électrode n'a pas de liant polymère conducteur percolé comme pour NA2 par exemple. Afin d'investiguer cela, il est nécessaire de connaître la répartition de la phase de CB/PVdF pour identifier les agglomérats qui la composent. Il est alors possible de calculer les distances minimales entre les agglomérats voisins ne passant que par la phase de porosité (électrolyte). Cela peut permettre en cas de non percolation, et en supposant que rajouter du CB/PVdF soit équivalent à une dilatation de la phase déjà présente (*cf.* chapitre 7 partie 7.1.3), d'examiner la proximité avec le seuil de percolation. Plus les distances seront courtes, plus les différents agglomérats seront proches les uns des autres et donc plus cette phase sera proche du seuil de percolation. Au contraire, si ces distances sont principalement importantes, les agglomérats seront alors éloignés les uns des autres et la percolation peu probable, à l'exception de quelques microstructures à géométries très particulières comme des tunnels traversants rectilignes et parallèles par exemple. Coupler cette analyse avec la valeur d'intraconnectivité de la phase peut permettre une compréhension plus profonde/précise de l'état de percolation de la microstructure. Cependant, de telles données ne renseignent aucunement sur l'efficacité de la conduction électronique via la surface des clusters de NMC. De fait, il n'est fait aucune distinction des interfaces entre le NMC et le CB/PVdF. Il est donc également requis d'aller examiner la répartition de ces interfaces de contact dans le volume. À partir de là, il est possible de calculer les distances minimales entre les interfaces des agglomérats voisins le long des surfaces de NMC.

Écartements qui seront représentatifs de la distance que les électrons auront à parcourir dans le NMC entre deux agglomérats de CB/PVdF. Ainsi, si ces distances sont de l'ordre de grandeur de la taille des grains unitaires dans les clusters de NCM<sub>532</sub>, il est probable que ces séparations ne soient pas trop restrictives pour la conductivité effective grâce à un shuntage des joints de grain résistifs. On peut prendre en exemple la flèche de gauche dans le cas de la microstructure non percolée de la figure 5.12.

De manière à identifier les différents agglomérats qui composent le CB/PVdF nous avons utilisé l'algorithme de *labelling 3D* présenté section 3.1.2. Cette étude s'est principalement basée sur une politique de 6 voisins pour les structures exhibant de larges éléments (par exemple les clusters de NMC) et de 26 voisins pour les morphologies plus fines comme le CB/PVdF. Une fois les sous volumes proprement identifiés, les distances minimales entre les agglomérats voisins sont calculées au moyen du plugin de *dilate label pairs* (cf. section 3.1.3) en restreignant la croissance (assujettie à une distance euclidienne) à la phase de porosité et donc hors du NMC. Cela nous donne donc les distances au travers de la porosité, cf. exemple figure 5.13a et b. En ce qui concerne les distances le long des surfaces de NMC nous avons utilisé la méthode décrite section 3.1.5 et dont on peut voir un exemple figure 5.13c et d. Il convient de garder à l'esprit les limites de cette méthode<sup>1</sup> mais pour des microstructures comme celles de cette étude les résultats sont probablement peu impactés.

Un exemple de visualisation en 3D des interfaces avec le CB/PVdF sur un cluster de NMC peut être vu figure 5.14 avec, en rouge, les interfaces entre le NMC et le CB/PVdF et, en vert, les interfaces avec les autres clusters de NMC. Le reste de la surface est donc en contact avec la porosité. Ces interfaces sont déterminées avec la même méthodologie que celle qui est présentée dans la section 5.2.2.1.

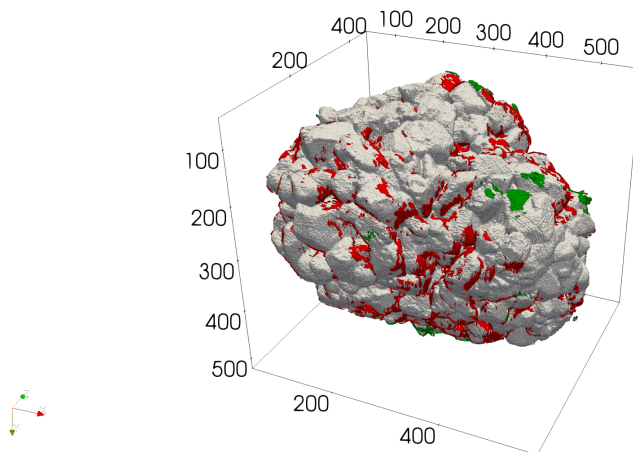


FIGURE 5.14 – Vue 3D d'un cluster de NMC et de ses interfaces avec le CB/PVdF (en rouge) et les autres clusters de NMC (vert), le reste de la surface est en contact avec la porosité. L'échelle est en voxel, 1voxel = 10x10x10nm<sup>3</sup>. Les données sont extraites de l'électrode NA2b.

1. (cf. description section 3.1.5)

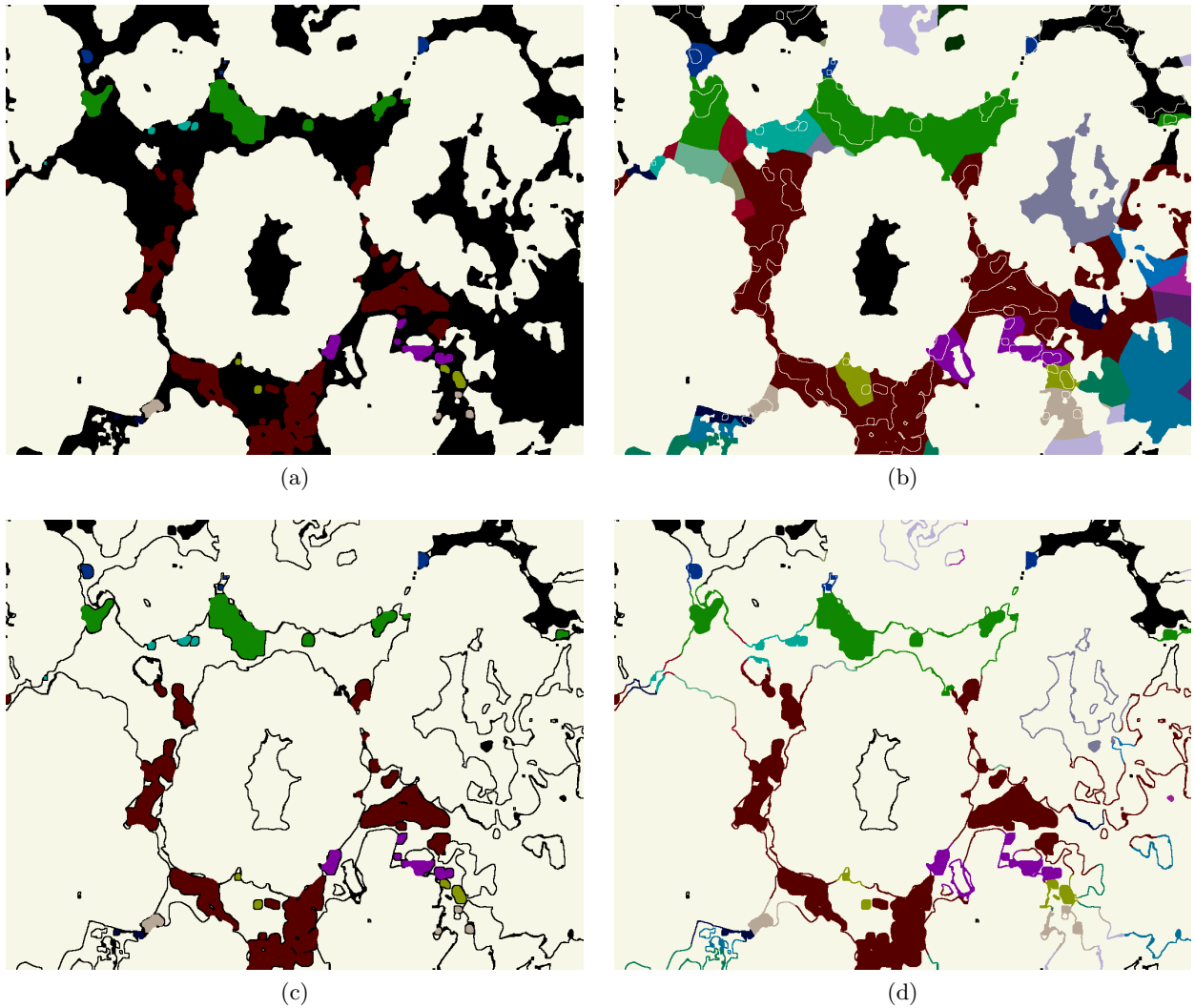


FIGURE 5.13 – Illustration des processus de dilatation utilisés sur les volumes FIB/SEM pour calculer les distances minimales entre agglomérats de CB/PVdF voisins. (a) Étape initiale avec les sous volumes de CB/PVdF labellisés (couleurs), le NMC est en blanc cassé et la porosité en noir. (b) Résultat de la dilatation au travers de la porosité. Les frontières initiales des sous volumes sont soulignées par les bordures blanches dans l'image, certaines peuvent ne pas être visibles car hors plan. (c) Structure initiale pour calculer les distances le long des surfaces de NMC. (d) Résultats après croissance dans (c). Les images sont extraites des données pour l'électrode NA3.

## 5.2.3.2 Résultats

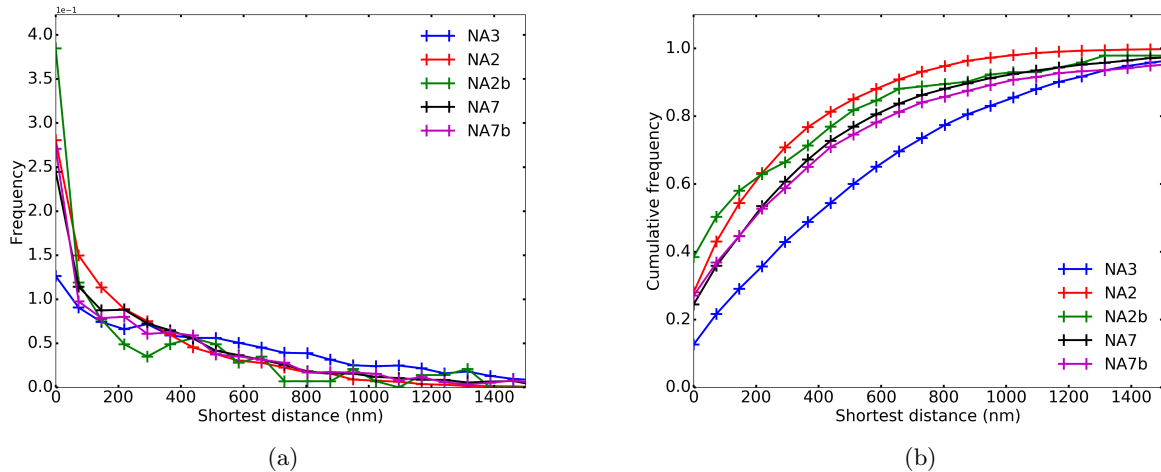


FIGURE 5.15 – Distributions des distances minimales calculées entre agglomérats voisins de CB/PVdF au travers de la porosité pour les différents échantillons.

La figure 5.15 nous montre la distribution des distances entre les agglomérats de CB/PVdF calculée au travers de la porosité. Pour les volumes non percolés, ou proches de la percolation (NA2, NA3 et NA7), les intraconnectivités sont respectivement 71,4%, 30,7%, 62,7%. En analysant la figure 5.15 on voit que NA3 (le plus loin de la percolation) est le volume qui présente logiquement la distribution de distance la plus décalée vers les grandes valeurs. NA2 et NA7, qui ont un réseau de CB/PVdF légèrement percolé dans au moins une direction, présentent également une distribution plus concentrée sur les petites distances par rapport à NA3, ce qui est cohérent.

Avec les valeurs du tableau 5.5, il est possible de comparer les surfaces totales des interfaces de contact entre le NMC et le CB/PVdF (par unité de volume de NMC). Comme attendu, l'augmentation de la fraction volumique de CB/PVdF dans les électrodes NAXb conduit, en plus de la percolation, à une plus grande surface de contact pour l'échange d'électrons. Afin d'examiner plus en détail le rôle de cette interface, le tableau 5.5 nous indique la participation de chaque interface de contact à la surface spécifique de la phase de NMC. Ainsi, l'interface avec le CB/PVdF compte pour 15,6% dans le volume NA2 alors qu'elle varie entre 9,4 et 11,8% pour NA7, NA7b et NA2b. La comparaison des électrodes entre elles est conduite avec plus de détails dans la section 5.3 suivante. En prêtant attention à la figure 5.14, chaque relief topologique sur la surface du cluster correspond en général à un grain unitaire de NMC. Les interfaces NMC / CB/PVdF paraissent donc dispersées mais généralement séparées par un seul grain unitaire. La figure 5.16<sup>2</sup> montre d'ailleurs les distributions de distance entre les agglomérats de CB/PVdF le long de la surface de NMC. À ce sujet, en comparant ces résultats avec la taille de grain unitaire mesurée par EBSD (258nm) au chapitre 4, on peut interpoler que, pour NA2 et NA7,

2. Contrairement aux apparences, il n'y a pas de distances à 0nm, juste des distances très faibles (quelques dizaines de nanomètres) qui sont écrasées par l'échelle des distances.

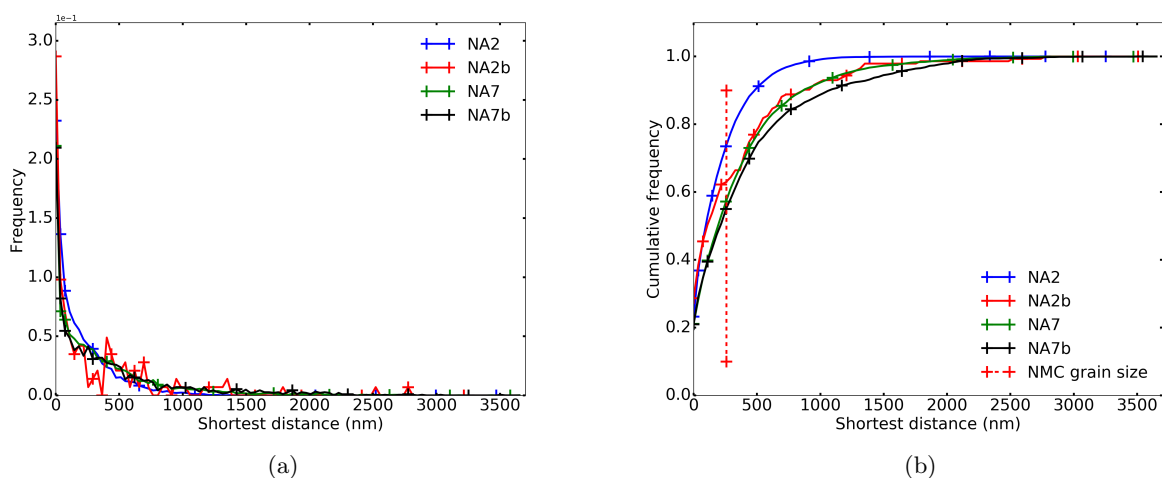


FIGURE 5.16 – Distributions des distances minimales calculées entre les clusters de CB/PVdF le long des surfaces de NMC (distances entre les interfaces NMC / CB/PVdF).

respectivement 73,8% et 57,4% des agglomérats de CB/PVdF sont séparés, au plus, par cette distance. Il y a donc une probabilité significative pour qu'il existe une trajectoire permettant aux électrons de passer d'un agglomérat de CB/PVdF à un autre sans avoir à passer par un joint de grain résistif comme schématisé sur la figure 5.12. La conductivité d'un grain de NMC a été mesurée au même ordre de grandeur ( $\sim 120 \text{Sm}^{-1}$ ) que celle du CB/PVdF [AGR 20], il est donc possible d'avancer que l'absence de percolation de la phase de CB/PVdF dans ces électrodes pourrait ne pas être limitante du point de vue du transport électronique. Pour les électrodes percolées, NA2b et NA7b, respectivement 63,0% et 55,2% des distances de séparation se trouvent inférieures ou égale à la taille de grain de NMC. Cette probabilité rend possible la présence d'un réseau de conduction électronique secondaire passant à la fois par le NMC et le CB/PVdF en plus du celui uniquement constitué de liant conducteur.

### 5.3 Comparaison et analyses pour les électrodes du projet ; synthèse des résultats

Les figures 5.17, 5.18 et 5.19 sont un résumé graphique des tableaux 5.1, 5.3, 5.4 et 5.5 qui regroupe les grandeurs qui seront utilisées pour les discussions de cette partie. Le lecteur est invité à se reporter à ces tableaux pour de plus amples informations sur les valeurs numériques.

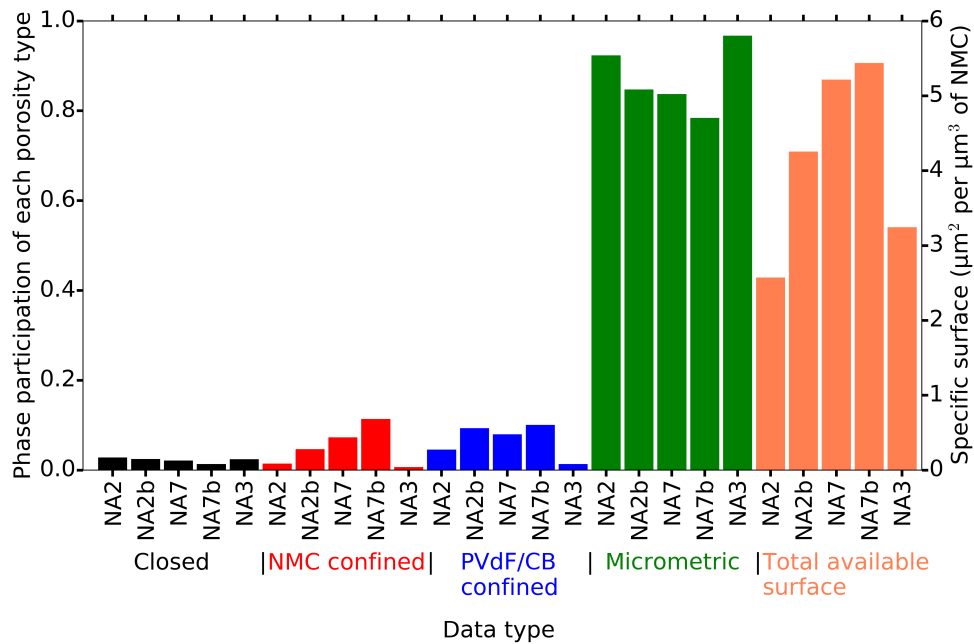


FIGURE 5.17 – Participation de chaque type de porosité (à la porosité totale) et surface spécifique de NMC totale pour chaque électrode étudiée.

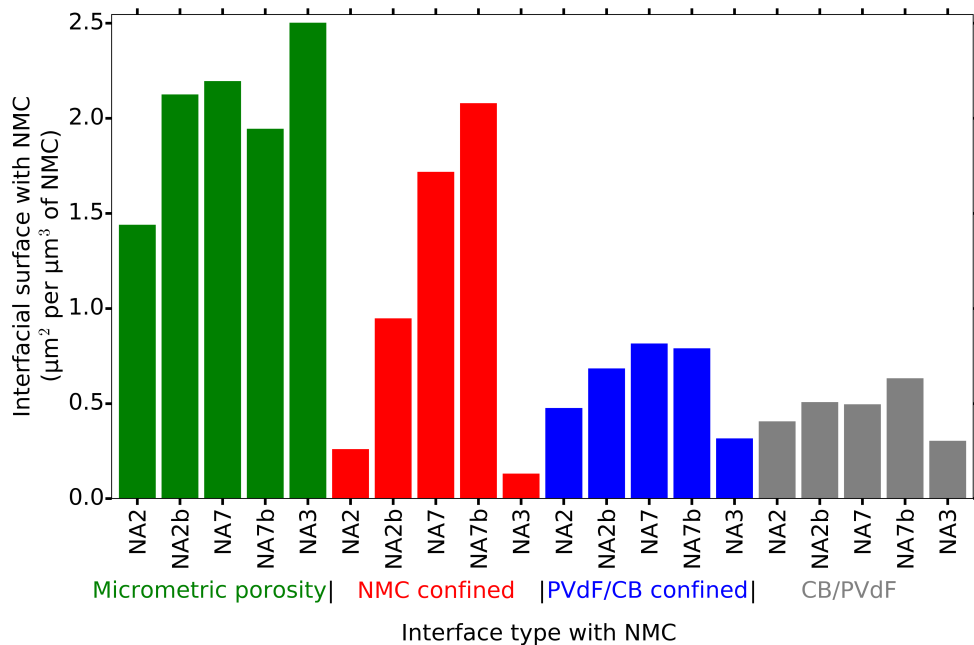


FIGURE 5.18 – Interconnectivités (surfaces de contact) de toutes les phases considérées (porosités et CB/PVdF) avec celle de NMC. Les surfaces sont données par unité de volume de NMC.

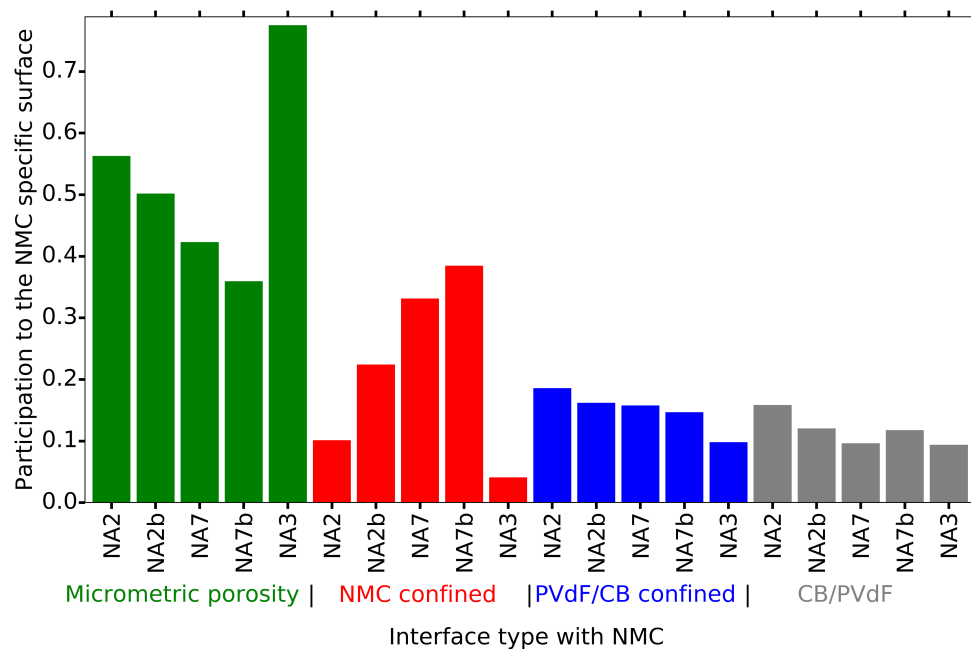


FIGURE 5.19 – Interconnectivités (surfaces de contact) de toutes les phases considérées (porosités et CB/PVdF) avec celle de NMC par rapport à la surface spécifique totale de NMC.

### 5.3.1 Comparaisons entre électrodes de la série NAX

Les électrodes NA2 et NA3 ont une composition et densité (porosité) similaires à l'échelle de l'électrode entière car elle ne diffèrent que par leur épaisseur ( $\sim$  chargement massique surfacique). NA7 a par contre une plus grande densité et donc une porosité moindre.

Il est commun pour les compositions à une petite échelle (ici FIB/SEM) de dévier par rapport aux compositions à des échelles plus globales (ici électrode) pour des questions de représentativité et de variations statistiques. NA2 et NA3 illustrent bien ce cas de figure. Leur composition locale en NMC est en effet plus riche pour NA2 et plus pauvre pour NA3 (respectivement 70,45% contre 61% avec 64,8% à l'échelle globale). Similairement, la porosité est plus faible pour NA2 et plus importante pour NA3 (24,74% contre 34,4% avec 28% à l'échelle globale). Les cross-sections MEB soulignent également des dispersions locales dans la fragmentation des clusters de NMC. Cela s'exprime par le fait que la surface disponible de NMC est plus importante pour NA3 comparé à NA2 (respectivement  $3,24$  contre  $2,55 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$  dans les volumes FIB/SEM). NA2 et NA3 peuvent donc être vus comme des zooms à différents emplacements de la même électrode. Les similarités entre les deux volumes se constatent au niveau des fractions volumiques de CB/PVdF (4,8% pour NA2 et 4,7% pour NA3) et des proportions des types de porosité (par exemple 92 et 96,4% respectivement pour la porosité micrométrique). Les conséquences en sont que, premièrement, l'intraconnectivité du CB/PVdF est plus faible pour NA3 (31% pour NA3 contre 71% pour NA2), et que l'interconnectivité du NMC avec cette phase est également moindre pour NA3 (9 contre 15,6% de la surface spécifique). La phase de CB/PVdF est en effet distribuée à la surface des clusters de NMC, particulièrement aux points de contact, ce qui est probablement une conséquence du mécanisme de séchage de l'électrode [DAD 14]. Le calandrage



accentue encore cette situation en fermant certains espaces entre les clusters de NMC. Il est ainsi logique qu'une plus faible fraction volumique de NMC résulte en une probabilité de contact plus faible entre le NMC et le CB/PVdF et entre les agglomérats de CB/PVdF eux-même. Un autre effet de ce moindre compactage du NMC dans NA3 est la plus grande connexion de cette phase avec la porosité micrométrique par rapport à NA2 (77% contre 56%).

Les fractions volumiques de NMC, CB/PVdF et porosité sont respectivement égale, inférieure et supérieure dans le volume FIB/SEM par rapport à l'électrode globale pour NA7. Bien que les fractions volumiques de NMC concordent, le manque de CB/PVdF résulte ainsi en une porosité plus importante localement.

Même si les électrodes NA2 et NA7 ont des densités différentes à l'échelle globale, leur volume FIB/SEM ont des fractions volumiques de phase similaires. Néanmoins, la phase de NMC est beaucoup plus fractionnée dans NA7 que dans NA2 en conséquence du calandrage plus important subit par NA7 qui est venu fracturer les clusters de NMC. De fait, la surface spécifique de NMC est bien supérieure (quasiment le double) dans le cas de NA7. Une première conséquence de la fragmentation des clusters de NMC est une perte de connectivité avec le CB/PVdF qui ne couvre plus que 9% de la surface spécifique de NMC pour NA7 contre 15,6% pour NA2, les fractions volumiques de CB/PVdF étant les mêmes dans les deux volumes. De plus, cet état de fragmentation des clusters de NMC est sans doute la source de la plus faible intraconnectivité du CB/PVdF dans NA7 par rapport à NA2. Une autre conséquence est une perte de porosité micrométrique ainsi qu'une augmentation de porosité confinée par la phase de NMC pour NA7 au niveau de leur participation à la porosité totale et de leur interconnectivité avec le NMC. La fracturation des clusters de NMC lors du calandrage conduit ainsi à une redistribution de la porosité micrométrique dans les porosités confinées.

### 5.3.2 Comparaisons par rapport aux électrodes de la série NAXb

Les électrodes NA2b et NA7b ont les mêmes compositions à l'échelle locale mais NA7b a une plus grande densité et donc une porosité plus faible. Ces deux électrodes contiennent plus de CB/PVdF que leur homologue de la série NAX.

Les fractions volumiques de NMC, CB/PVdF et porosité sont respectivement légèrement supérieures pour les deux premières et inférieure pour la dernière dans le volume FIB/SEM de NA7b par rapport à l'électrode globale.

Il est possible de comparer les électrodes NA7b et NA7. La fraction volumique de NMC est légèrement supérieure pour NA7b alors que sa composition en CB/PVdF est quasiment doublée. En conséquence, sa porosité est significativement plus faible. L'état de fragmentation des clusters de NMC est assez similaire (légèrement supérieur pour NA7b) et tous deux sont bien plus hauts que pour NA2 et NA3. Le calcul de l'interconnectivité du CB/PVdF avec le NMC donne des résultats proches pour NA7 et NA7b malgré leur fraction volumique de CB/PVdF très différentes. Cette apparente contradiction provient du fait que la phase de CB/PVdF a une tendance plus prononcée à s'extruder dans la porosité plutôt qu'à napper les clusters de NMC. Similairement, les observations des volumes FIB/SEM ne montrent pas le CB/PVdF pénétrer plus avant les interstices créés par les fractures du NMC dans NA7b. Il en ressort que même

si l'intraconnectivité, et donc la percolation, du CB/PVdF est améliorée par l'ajout de matière (95% pour NA7b contre 53% pour NA7), son interconnectivité avec le NMC reste quasiment inchangée. On constate, de plus, une diminution des grandeurs liées à la porosité ouverte (participation à la porosité totale et interconnectivité avec le NMC) contre une augmentation des grandeurs relatives aux porosités confinées nanométriques.

Les fractions volumiques de NMC, CB/PVdF et porosité pour NA2b à l'échelle du FIB/SEM sont respectivement supérieure pour la première et inférieures pour les deux dernières à ce qu'elles sont à l'échelle de l'électrode entière.

NA2b reste légèrement à part des autres électrodes au niveau de l'état de fragmentation des clusters de NMC. Elle est, d'un côté, moins calandree que NA7 et NA7b, il est donc logique que la surface spécifique de NMC calculée dans le volume FIB/SEM de NA2b soit inférieure à celles de NA7 et NA7b. D'un autre côté, elle est tout autant calandree que NA2 et NA3 et sa fraction volumique de NMC reste proche de celle de NA2 dans les volumes FIB/SEM alors que sa surface spécifique de NMC est bien supérieure à celles de NA2 et NA3. En suivant les même idées que pour la comparaison entre NA2 et NA3, qui montrent que la composition locale peut varier de la composition globale, on pourrait conclure de la comparaison entre NA2 et NA2b que le taux de fragmentation du NMC peut varier localement à l'échelle des volumes FIB/SEM comme aux entours des agglomérats macroscopiques de CB/PVdF. Cependant, l'état de fracturation du NMC constaté sur les cross sections des électrodes (*cf.* figure 4.6 du chapitre 4) montre aussi une plus grande fragmentation des clusters de NMC pour NA2b par rapport à NA2. Les échelles locales et macroscopiques suivent donc la même tendance.

Tout comme pour NA7 et NA7b, NA2 et NA2b peuvent être comparées. Cette fois, Il y a pour NA2b légèrement moins de NMC, toujours quasiment deux fois plus de CB/PVdF et des porosités assez similaires bien qu'un peu plus basse pour NA2b. La surface spécifique de NMC ( $\sim$  état de fragmentation) est bien supérieure pour NA2b comme nous venons de le voir au paragraphe précédent. De plus, bien que, comme pour NA7b et NA7, NA2b contienne plus de CB/PVdF que NA2 l'interconnectivité entre cette phase et le NMC est, dans ce cas, même inférieure pour NA2b (12% contre 15,6% de la surface spécifique). Ainsi, bien que l'intraconnectivité et la percolation soient également améliorées pour NA2b, cela ne se traduit pas par une plus grande quantité d'interface entre le NMC et le CB/PVdF. On constate également pour NA2b que la porosité micrométrique présente une participation moindre à la porosité totale et que son interconnectivité avec le NMC est également plus basse que pour NA2. La fraction des porosités confinées est aussi accrue. Ces trois derniers points sont en accord par rapport à l'état de fragmentation plus important des clusters de NMC dans NA2b relativement à NA2. En combinant les données des tableaux 5.4 et 5.5, il ressort que, pour NA2, 71,7% de la surface spécifique des clusters de NMC est en contact avec une phase favorisant, soit la conduction des électrons, soit la diffusion des ions. Il s'agit de la plus grande valeur comparativement à ce qui est mesuré pour les électrodes NA7, NA2b et NA7b.

Finalement, NA2b et NA7b peuvent aussi être comparées. Premièrement, leurs fractions volumiques à l'échelle du FIB/SEM montrent un peu plus de NMC pour NA7b, une composition en CB/PVdF relativement similaire, même si légèrement supérieure pour NA2b, ce qui se tra-

duit par une porosité plus faible dans NA7b. Cela reste cohérent avec les compositions globales, si ce n'est que NA7b est sensée avoir légèrement plus de CB/PVdF comme on peut le voir dans le tableau 5.1. En ce qui concerne l'état de fragmentation du NMC, on a vu que NA7b a une plus grande surface spécifique de NMC que NA2b (*cf.* figure 5.17). Les caractéristiques du CB/PVdF au niveau de l'intraconnectivité, interconnectivité et de la porosité qu'il confine sont également semblables indiquant par là une morphologie percolée analogue de cette phase dans les deux volumes (*cf.* tableau 5.3 ainsi que figures 5.17 et 5.19). L'analyse des porosités figure 5.17 nous montre que la porosité micrométrique est plus présente dans NA2b alors que, en cohérence avec son état de fragmentation des clusters de NMC, la porosité confinée par le NMC est réduite et la porosité close plus importante par rapport à NA7b. Les interconnectivités du NMC avec la porosité micrométrique et la porosité confinée par la phase de NMC sont respectivement supérieure et inférieure pour NA2b en corrélation avec l'état de fragmentation des deux volumes.

### 5.3.3 Résumé

En résumé, les parties 5.3.2 et 5.3.1 nous permettent d'extraire quelques éléments d'intérêt. Un, accroître la composition en CB/PVdF améliore intuitivement, et factuellement, la percolation (intraconnectivité) du liant conducteur au travers du volume mais, de manière assez contre-intuitive, n'a que très peu d'impact sur les propriétés d'interconnectivité avec le NMC à cause de la morphologie adoptée par le CB/PVdF lors de la fabrication de l'électrode. Celui-ci apparaît en effet avoir tendance à s'extruder dans la porosité de l'électrode lors du calandrage quand il est pressé entre deux clusters de NMC. Augmenter la quantité de CB/PVdF a aussi pour conséquence de faire décroître la porosité micrométrique, d'autant plus que la phase CB/PVdF emprisonne des pores nanométriques.

Deux, les volumes FIB/SEM des électrodes percolées indiquent une morphologie de la phase de CB/PVdF identique malgré des designs d'électrode différents à l'échelle globale. Cela pourrait indiquer la présence d'un «palier de saturation» à partir duquel les propriétés d'échange avec le NMC stagneraient et ne compenseraient plus efficacement la perte de porosité en rognant sur la porosité micrométrique.

Et trois, augmenter la densité des électrodes (par calandrage) semble logiquement augmenter la fragmentation des clusters de NMC. Il en résulte que l'interconnectivité entre la phase NMC et la phase CB/PVdF n'est pas augmentée. Cette densification semble également avoir un impact négatif sur la conduction ionique en réduisant la porosité micrométrique et ses surfaces d'échange avec le NMC du fait d'un plus grand confinement de l'électrolyte provenant de la fragmentation des clusters de NMC.

## 5.4 Conclusion

En conclusion, ce chapitre présente dans un premier temps une technique de segmentation des volumes FIB/SEM ce qui, du fait de la nature des images et du caractère poreux de la microstructure, n'est pas une étape anodine ni triviale. Cette méthode tire partie du logiciel libre Fiji et est donc accessible à tous tant que l'on dispose d'un ordinateur capable de traiter les volumes de données générés par le FIB/SEM, la RAM étant le frein principal dans la gestion de données 3D. Les volumes ainsi segmentés servent de base aux caractérisations présentées dans

---

ce chapitre et aux calculs numériques des chapitres 6 et 7.

Ce chapitre s'attache également à définir et développer divers méthodes et outils pouvant servir à la caractérisation des microstructures d'électrodes en fonction du phénomène à étudier. Nous avons essayé ici de définir, et «personnaliser», les paramètres microstructuraux déterminés en fonction de l'objet d'étude plutôt que d'utiliser des outils génériques pour interpréter des situations diverses. Les méthodes sont présentées dans cette thèse avec le prisme des batteries lithium-ion mais elles peuvent aussi être aisément adaptées à des microstructures aléatoires multiphasées, poreuses ou non, présentant des phénomènes de transport. Elles peuvent également être appliquées aux résultats d'autres techniques d'imagerie tant que la structure imagée est capturée avec suffisamment de résolution.

Les cinq microstructures d'électrodes acquises au FIB/SEM durant la thèse ont été caractérisées dans un premier temps en mesurant les intraconnectivités et tortuosités (moyennes et locales) des différentes phases, leurs fractions volumiques ont également été comparées à la composition globale des films d'électrode montrant une variation explicable par le changement d'échelle et, dans le cas du CB/PVdF, par la présence d'agglomérats macroscopiques à l'échelle globale. Cela indique une possible mauvaise homogénéité de la répartition du CB/PVdF lors de la préparation de l'encre d'électrode.

L'analyse des microstructures s'est ensuite concentrée sur la conductivité ionique où la définition de différents types de porosités et l'examen de leurs tortuosité locale et interconnectivité avec le NMC ont permis une analyse fine de leurs performances électrochimiques, en particulier pour les courants où celles-ci sont limitées par la diffusion des espèces de l'électrolyte. Les paramètres géométriques pouvant impacter la conduction des électrons ont aussi été analysés notamment les interfaces entre le CB/PVdF et le NMC (aires et distances entre les interfaces et sous-volumes). Il a été trouvé que des chemins de conduction alternatifs passant par le CB/PVdF et seulement les grains unitaires de NMC peuvent exister et ainsi maintenir une conduction effective assez bonne dans les électrodes non percolées. Ces chemins alternatifs peuvent aussi servir de réseau secondaire dans les microstructures percolées.

Enfin, toutes les électrodes ont été comparées entre elles pour dresser un tableau de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives. Il a notamment été noté qu'à partir d'une certaine fraction volumique la phase de CB/PVdF semblait présenter une même morphologie et que son augmentation, si elle entraîne une amélioration de la percolation de cette phase, n'améliore en rien son interaction (occupation de la surface spécifique) avec le NMC.

La technique du FIB/SEM est ainsi un outil puissant pour accéder quantitativement à des informations tridimensionnelles comme la tortuosité, le type de porosité, l'aire de contact, les distances entre les agglomérats de CB/PVdF, *etc* qui sont difficilement quantifiables par d'autres techniques. Le lecteur doit cependant garder à l'esprit que le caractère très local de cette technique d'imagerie entraîne parfois des variations de propriétés dans les zones observées par rapport à l'échelle globale. Son coût rend malheureusement malaisé la multiplication des volumes analysés pour palier cet éventuel manque de représentativité et il faut se contenter de trouver un bon compromis avec la précision, comme souvent en imagerie.



## Chapitre 6

# Simulation numérique de la conductivité électronique d'électrodes à base de LFP et NMC<sub>111</sub>

Les travaux présentés dans cette section ont été couverts par un article publié dans la revue *Journal of the Electrochemical Society* et reproduit ci-après. Les données de base (volumes FIB/SEM segmentés et mesures électrochimiques) proviennent d'un projet antérieur et précurseur au projet Pepite. Cette étude a été préliminaire à celle présentée dans le chapitre 7 suivant. La conductivité électronique, à plusieurs échelles, d'électrodes composites positives de batteries lithium-ion composées de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) et/ou de  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) (avec du carbone déposé en surface) ainsi que d'un mélange de noir de carbone et de poly(fluorure de vinylidène) y est modélisée. Les microstructures numériques ont été acquises en trois dimensions par tomographie RX et FIB/SEM et segmentées de manière à réaliser des simulations électrostatiques en utilisant une méthode par transformées de Fourier rapides (FFT). De telles simulations sont faciles et rapides à mener car directement calculées sur la grille 3D des voxels. Les résultats numériques sont comparés à des mesures expérimentales multi-échelles des propriétés de conduction électronique par Spectroscopie Diélectrique Large bande (BDS). Une bonne capacité de prédiction est constatée pour les conductivités des phases de C/ $\text{LiFePO}_4$  et de CB/PVdF. La combinaison de la tomographie RX et du FIB/SEM, de la méthode de simulation FFT et des mesures BDS est ainsi très bien adaptée pour comprendre l'influence de la microstructure et de la composition de l'électrode sur sa conductivité électronique effective.



## Numerical Prediction of Multiscale Electronic Conductivity of Lithium-Ion Battery Positive Electrodes

F. Cadiou,<sup>1</sup> A. Etienne,<sup>2</sup> T. Douillard,<sup>1</sup> F. Willot,<sup>3</sup> O. Valentin,<sup>4</sup> J.-C. Badot,<sup>5</sup> B. Lestriez,<sup>6,z</sup> and E. Maire<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MATEIS, INSA Lyon, Villeurbanne, France

<sup>2</sup>Pôle Matériaux et Structures, ECAM Lyon, Lyon, France

<sup>3</sup>Center for Mathematical Morphology, Mines Paristech, Fontainebleau, France

<sup>4</sup>Aurock, Albi, France

<sup>5</sup>Institut de Recherche de Chimie Paris, Chimie-Paristech CNRS, Paris, France

<sup>6</sup>IMN Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes CNRS, Nantes, France

The electronic conductivity, at the multiscale, of lithium-ion positive composite electrodes based on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  and/or carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$ , carbon black and poly(vinylidene fluoride) mixture is modeled. The electrode microstructures are acquired numerically in 3D by X-ray tomography and FIB/SEM nanotomography and numerically segmented to perform electrostatic simulations using Fast Fourier Transform (FFT) method. Such simulations are easy and quick to perform because they are directly computed on the grid represented by the voxels in the 3D volumes. Numerical results are compared with experimental measurements of the multiscale electronic conductivity by broadband dielectric spectroscopy (BDS). A good prediction is realized for the bulk conductivities of the C/LiFePO<sub>4</sub> phase and the CB/PVDF mixture. The combination of X-ray and FIB/SEM tomography, FFT simulation method, and BDS is thus well adapted to understand the influence of the electrode composition and microstructure on its electronic conductivity.

© 2019 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.1221908jes]

Manuscript submitted February 8, 2019; revised manuscript received May 7, 2019. Published May 22, 2019.

Lithium-ion batteries (LiB) are nowadays widely used to store energy in nomad devices such as laptops and smartphones. Another field of application for LiB is the automotive industry, including electric cars, hybrid electric vehicle, plug-in hybrid electric vehicles.<sup>1,2</sup> In those cases, both high power and high energy density LiB are required to extend the vehicles autonomy range and to reduce the charge duration.

Electrodes for LiB are complex composite materials obtained by mixing the active material (AM) powder with an electronic conductive additive and a polymeric binder in a solvent. The electrode slurry is then coated on a metallic foil that will serve as current collector. After solvent evaporation, the electrode films are pressed and assembled with a separator to form a battery cell. The electrodes and separator porosity are impregnated by a liquid electrolyte to allow the battery cell to work. It is well established that battery performance depends significantly on the electrons and ions transport properties of the composite electrodes, which are critically affected by their nano-, meso- and macrostructure through the interfacial areas, material connectivities, and the transport length scales.<sup>3-8</sup>

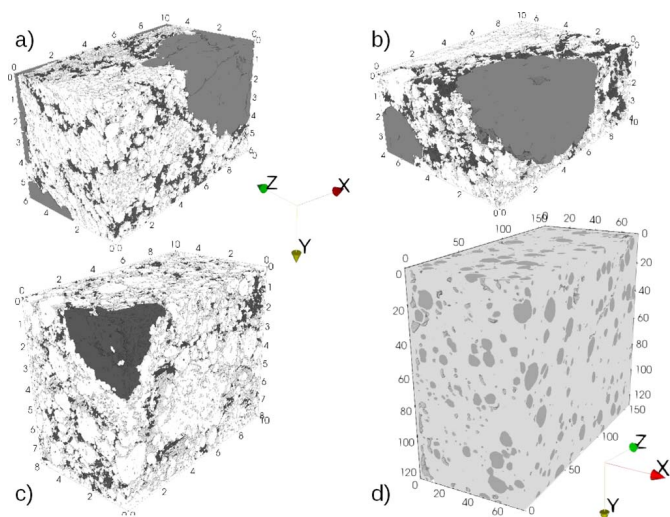
In the past years, implementation of X-ray computed tomography (XRCT) and focused ion beam combined with scanning electron microscopy (FIB-SEM) techniques has enabled the quantification of the composite electrodes architecture. These novel three dimensional characterization methods allow one to interpret transport properties and eventually assess the limiting factors in electrochemical performance.<sup>9-18</sup> The reconstructed 3D geometries, obtained with these imaging methods, can subsequently be used as inputs to model the electrochemical behavior at the microstructure scale.<sup>19-23</sup> Combined with experiments, these methods reduce the time and cost resources needed to design new batteries, when compared to empirical approaches. The present work focuses on the modeling of electronic transport properties, which are crucial with respect to electrochemical performance,<sup>6,24-29</sup> and are often less studied than ionic mass transport properties. Indeed, it is often assumed ionic transport is a limiting factor, especially under fast charge, while electronic transport is not, due to the presence of conductive additive.

Simulation methods, on this topic, have evolved from numerically-generated microstructures (ideal particle geometries as in Chen et al.<sup>30</sup> or Awarke et al.,<sup>31</sup> to actual microstructures acquired by XRCT or FIB/SEM. For computation at the particle scale, Chen et al. and Awarke

et al. used packings of spherical or ellipsoidal elements to generate a finite element mesh representing the electrode microstructure. Chen et al. accounted for the presence of the mixture of carbon black and polymer binder by including a uniform coating surrounding active material particles. In Awarke et al., the active and the conductive additive particles were randomly mixed; while the binder phase was not modeled. However, its volume was accounted for by varying the void volume fractions.<sup>32</sup> Both studies aimed at calculating the percolation transition. Above the percolation threshold an electrically connected continuous conductive network is formed and an abrupt change leading to a much enhanced transport behavior occurs. For Awarke et al., percolation threshold is between 7.81 and 11.31% (volume fraction) depending on the AM particle size. According to Chen et al., the percolation is dependent on the AM volume fractions as these authors are using a uniform coating on the AM particle. As AM volume fraction is over 30% (theoretical threshold of 29% for spheres) percolation is achieved. They also have tried ellipsoidal graphite fibers and platelets and they have found a percolation threshold ranging from 7.5% to 10% (volume fraction). Both studies gave interesting trends to be followed for optimizing the effective conductivity of composite electrodes with respect to the particle size ratio or shape factor. However, they fell short in taking into account the actual distribution of the mixture of conductive additive and binder that critically depends on the electrode processing route.<sup>6,33</sup> Recently, Usseglio-Viretta et al.<sup>34</sup> have quantified the percolation of the Carbon binder additive domain for positive NMC and negative graphite electrodes, based upon a physics-based numerical generation of the additive domain, within real three-dimensional electrode geometries reconstructed from X-ray computed tomography, described in Ref. 35. While no percolation path has been found for the carbon-binder embedded within the graphite (4.6-6.0vol% carbon-binder), the authors found a connected cluster for the NMC electrode (10.6-14.6%vol carbon-binder). When compared to Awarke et al. and Chen et al. the threshold values are different because the latter studies used numerically generated microstructures with ideal particle shapes on the contrary to Ref. 34, and also because different AM particle sizes and shapes were considered.

Imaging techniques in 3D provide a wealth of information on the microstructure. One of the main difficulties, nevertheless, is to account for the presence of widely separated length scales. The development of XRCT allows one to obtain 3D maps of actual microstructures but only of the active material (AM) phase. This is because, with this technique, the mixture of the binder with the conductive additive particles (referred to as the conducting mixture for simplicity in the

<sup>z</sup>E-mail: [bernard.lestriez@cnsr-immn.fr](mailto:bernard.lestriez@cnsr-immn.fr)



**Figure 1.** 3D entire segmented volumes acquired by FIB/SEM a), b) and c) and X-ray tomography (d) and used in simulations, a) Sample H, b) and d) Sample F, c) Sample J. For FIB/SEM samples, white is LFP, light gray is NMC, dark gray is the CB/PVdF mixture and the porosity is transparent for all three volumes. For X-ray samples light gray is also the NMC clusters and the off-white/lighter gray color is the homogenized phase (LFP, CB/PVdF, and porosity). Dimensions reported on the different axes are in  $\mu\text{m}$ .

following) is difficult to separate from the porosity in terms of attenuation contrast. XRCT based simulation was used to calculate conductivity using the thermal/electric analogy and finite element method in Cooper et al.<sup>18</sup> This kind of simulations provides a fairly good insight on the conductivity in the active material phase but ignores the role of the conducting mixture, which is a strong approximation as it is the main electron conducting phase. Grillet et al.<sup>25</sup> used XRCT as a basis to generate realistic AM microstructures and, in their simulations, assumed that the conducting mixture uniformly coated the surface of the AM particles. The authors also investigated the effect of the deterioration of the conduction of this conducting mixture upon aging on the variation of the electrode effective conductivity upon cycling. However, such uniform coating assumption may not be representative of the actual mixture spatial distribution, as it may form some aggregates of various size and shape more or less randomly spatially distributed as well as some dendritic, fractal-like, structures constituting a 3D connected (or not) network through the electrode thickness. For instance, different carbon-binder mixture morphology, ranging from filmlike to tentaclelike, can be generated through a physics-based process related with interfacial energy.<sup>35</sup> Kashkooli et al.<sup>20</sup> tried to account for this morphological characteristic of the conducting mixture, which however was not considered separately from the active material phase, but rather as random bridges between neighboring active particles. An electrical conductivity was accordingly postulated for the obtained reconstructed microstructure and used to simulate the electrochemical (charge and discharge) behavior. Wieser et al.<sup>36</sup> used the higher resolution of FIB/SEM to image in 3D the conducting mixture. The authors studied the contribution of this nanoporous phase in the mass transport restriction of the electrolyte salt species within the electrode. Inoue et al.<sup>37</sup> studied realistic  $\text{LiCoO}_2$  and graphite electrode microstructures obtained from FIB/SEM reconstructions and evaluated their electronic conductivities. The electronic conductivity was calculated assuming that the electron transport through the electrode could be modeled with homogenization theory. This simply allowed them to calculate the effective electronic conductivity of a composite from the bulk conductivity in the different phases, their volume fractions and the tortuosity of the transport path, which were all obtained from the FIB/SEM reconstructions.

The electronic conductivity of composite electrodes for lithium batteries has also been predicted using full-field numerical computations with finite element method<sup>38,39</sup> or else.<sup>40</sup> Contrarily to effective

medium theories, this approach allows one to estimate the fields at the local scale in the microstructure while taking into account the “exact” morphology of the electrode. In the present paper, electrode microstructures designed for electric vehicle application, including  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) and/or carbon coated  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) as active material, carbon black (CB) as electronic conductive additive and poly(vinylidene fluoride) (PVdF/CB) as binder, were acquired by XRCT and FIB/SEM, and numerically segmented to perform electrostatic simulations using Fast Fourier Transform (FFT) methods. Simulations are computed directly on the regular grid represented by the voxels in the 3D volumes without meshing. This approach was originally developed for mechanics<sup>41</sup> and extended to conductivity.<sup>42,43</sup> This method is applied here for the first time to Lithium-ion battery composite electrodes. The simulation results are compared to experimental measurements of the electronic conductivity done on the same electrodes or on the constituents taken separately. This allows us to establish relationships between the electronic conductivity of the different phases in the composite electrode, its actual architecture and its effective electronic conductivity.

### Digitalization of the Electrode Microstructure

The electrodes considered in the present article have been studied in previous works. Two electrodes denoted F and H are based on a blend of LFP and NMC, while a third one, denoted J, is solely based on LFP. The names F, H and J are the same as those used in Refs. 3,12. The electrode volumes were acquired using the porous non-impregnated electrodes with XRCT and FIB/SEM techniques at a voxel resolution of  $320 \times 320 \times 320 \text{ nm}^3$  and  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  respectively, as described in Ref. 12.

XRCT volumes were acquired in phase contrast mode in order to be able to separate the NMC clusters from the other components in the electrodes. At this scale ( $\sim$ scale 1), the electrode thickness is entirely included in the field of view. A simple segmentation process, based on gray level thresholding, allows us to obtain segmented volumes (cf. Figure 3) and thus the NMC volume fractions in these volumes (Table I). X-ray tomography volumes were segmented using a combination of simple gray level thresholdings. First the NMC particles were extracted by thresholding. Then another thresholding allowed us to extract the homogenized phase. The combination of these two thresholds enables the volume reconstructions. Internal porosity (along with some cracks created by the sample preparation method) is the complementary part of these two solid phases. No artificial intermediate layer has been noticed through volume inspection. In order to get segmented volumes without cracks, we used the same first threshold to obtain NMC particles. The complementary being the homogenized phase with internal NMC porosity. To distinguish both features, the internal NMC porosities are detected with a “fill holes” type algorithm (Fiji software) on the NMC phase and the difference with the non filled phase. This gives a good result only because the NMC clusters are quite well separated, thus only internal porosities are closed and not possible closed spaces between NMC clusters. This last part was verified by careful eye inspection of the NMC-filled volumes.

For FIB/SEM volumes, after acquisition, the image processing was performed with a home-made Fiji macro<sup>12</sup> which is based on the algorithm developed in Ref. 44 for the shine through artifact correction of FIB/SEM images. Briefly, the shine through artifacts stem from the fact that SEM imaging retrieves data from inside the pores. This creates a gradient, by adding data from matter below the current observation plane, that is perturbing gray levels commonly used for segmentation. This is discussed and explained further in Refs. 12,44. As explained in Ref. 12, the Fiji macro is used to distinguish the solid phase from porosity. Then, active materials (NMC and LFP) and PVdF/CB mixture were clearly identified by thresholding the gray levels of BSE data. This methodology is illustrated in the Supporting Information. FIB-SEM reconstructions of electrodes F, H and J are shown in Figure 1 together with an example of an X-ray volume reconstruction for sample F. The raw data are available upon request to the authors for researchers eventually interested.



**Table I. Properties of the volumes used for the simulation.  $\phi_v$  stands for volume fraction. Source 0 corresponds to (real) macroscopic properties from the manufacturer. Other sources refer to the imaging techniques used to acquire the volume. Corresponding dimensions in  $\mu\text{m}$  are reported in the Size column which has been formatted like  $A \times B \times C$  with  $C$  the dimension along the electrode thickness.**

Sample	Source	Size ( $\mu\text{m}^3$ )*	Volume fraction $\phi_v$ (%)				Intraconnectivity (%) / Geometric tortuosity	
			NMC	LFP	PVdF/CB	Pores	LFP	PVdF/CB
F	<b>0</b>	–	<b>24</b>	<b>30.6</b>	<b>16.4</b>	<b>29</b>	–	–
	XRCT	128×160×72	18.5	–	–	–	–	–
	FIB/SEM	10×4×7	20.4	36.1	10.0	33.5	99.8/1.17	87/1.25
	FIB/SEM	2.3×2.3×2.3	–	37.8	18.5	43.7	98.5/1.36	96/1.35
H	<b>0</b>	–	<b>25.5</b>	<b>32.5</b>	<b>11</b>	<b>31</b>	–	–
	XRCT	128×160×67.8	21.1	–	–	–	–	–
	FIB/SEM	10×6×5.4	15.4	49.4	10.6	24.6	99.7/1.11	90.8/1.39
	FIB/SEM	4×4×4	–	54.3	16.3	37	99.6/1.1	95/1.34
J	<b>0</b>	–	–	<b>53.9</b>	<b>9.1</b>	<b>37.0</b>	–	–
	FIB/SEM	10×8×5.5	–	58.5	8.1	33.4	99.8/1.09	23/–
	FIB/SEM	5×5×5	–	64.9	4.7	30.4	99.9/1.08	17.6/–

\* F, H and J thickness are respectively 77.5, 72 and 91.5  $\mu\text{m}$  (including the current collector).

One can notice that no more NMC enter the composition of F and H volumes for the last source from FIB/SEM. This is explained in Figure 2 and serves the purpose of multiscale simulation discussed in this work.

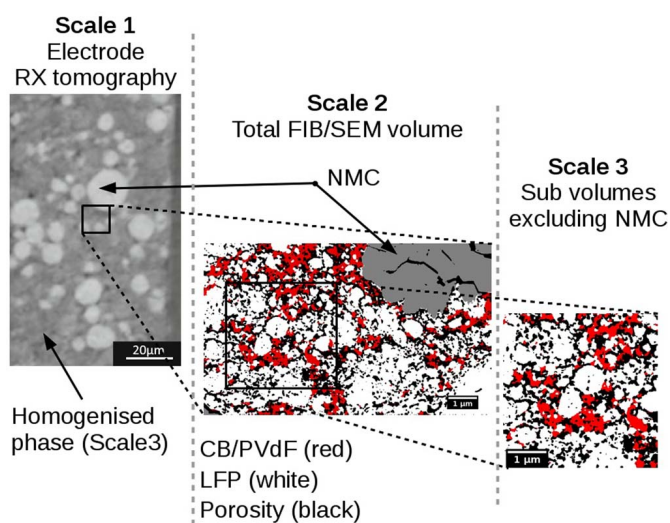
– means that the property is not indicated because it is not measurable.

LFP (in white) presents the shape of nanometric particles, from few tens of nanometres to around 800nm, with some of them aggregated as clusters of particles of a few micrometers.  $\text{LiFePO}_4$  particles are covered by a nanometre thin layer of amorphous carbon, which is invisible at the FIB/SEM resolution. The carbon content is about 2wt% in the LFP active material. NMC (in light gray) is in the form of large quasi-spherical clusters ( $\sim 10\mu\text{m}$ ) of smaller grains. Particle size distribution for NMC and LFP phases composing the electrodes studied here have been previously reported in Ref. 12. The PVdF and CB appear as one indiscernible mixture (in dark gray). CB is a fine graphite powder with high degree of crystallinity. The elementary particles are spheres made up of the stacking of broken, quasi-graphitic, layers. These elementary particles (mean diameter  $\sim 40\text{nm}$ ) are fused together by chemical bounds in various forms of aggregations, called primary aggregates with average diameter of 100-300nm.<sup>45</sup> Attractive interactions between CB and the PVdF in the electrolyte slurry favor their coagulation.<sup>46,47</sup> Thus, in composite electrodes PVdF and CB are generally intimately mixed and associated into one indiscernible PVdF/CB conducting phase.<sup>48</sup> We believe that, with our 10nm voxel size, we can access pores of size above 20nm. Therefore, the smaller pores within the PVdF/CB mixture might be invisible for us. Vierrath et al.<sup>49</sup> used FIB-SEM tomography to reconstruct the carbon-binder domain of a  $\text{LiCoO}_2$  electrode with contrast enhancement by ZnO infiltration via atomic layer deposition. They found the porosity inside the carbon domain is about 58% with the pore-size distribution centered at 64nm. According to their results, we should have access to around 75% of the pores within the PVdF-CB domains. The last phase present in the studied samples is a mostly open porosity (intraconnectivity above 96% in all cases), which is filled with a liquid electrolyte in functional conditions to conduct the lithium ions.

Table I gives the volume fraction  $\phi_v$  (%) of the LFP, NMC, PVdF/CB and porosity phases, and intraconnectivity of the LFP and PVdF/CB phases, at various electrode scales. These different scales are depicted in Figure 2. Scale 0 is the entire macroscopic electrode. The values reported in the table for this scale are average values measured macroscopically from the electrode thicknesses, areas, weights and the material densities. Scale 1 is the XRCT volume and scale 2 is the FIB/SEM volume for which the values were measured in Ref. 12 using standard 3D image analysis. Scale 3 represents a small subdomain within the FIB/SEM volume. The peculiarity of this sub-volume is that it does not contain the large NMC particles. Such subdomains will be used in the multiscale simulations discussed in this work. Simulation

results are shown in Results and discussion section. Starting from the experimentally measured electronic conductivity for each electrodes, the effective conductivity of the LFP/PVdF/CB/porosity homogenized phase will be determined with the XRCT volumes. Then this conductivity will be considered as the effective one for the FIB/SEM volumes, and the conductivity of the LFP and the PVdF/CB phases will be then determined. These ones will be compared to reference values.

In Table I, we quantify the intraconnectivity as the volume fraction of the most voluminous cluster of one material/phase in the analyzed volume. A value of 100% of this parameter means that all voxels of this material/phase are part of a same unique percolated object in the analyzed volume. F and H are made with NMC/LFP (50:50 mass ratio) as active material and J only contains LFP. The PVdF/CB phase volume fractions in electrodes F, H and J are respectively 16.4, 11 and 9.1%. The PVdF/CB phase is quasi fully percolated within the FIB/SEM volumes of F and H (intraconnectivity at scale 3 equals to 97% and 96% respectively), while it is rather not in J (intraconnectivity



**Figure 2.** Multiscale view for the microstructures studied. The homogenized phase in the X-ray tomography picture is composed of the PVdF/CB, LFP and porosity phases.

at scale 3 equals to 22%). The LFP phase fully percolates within the FIB/SEM volumes. One can notice some differences between volume fractions measured from tomographic data and standard measurements (scale 0). These differences can come from a representativity issue (as will be discussed after) and have also been addressed in Ref. 12 from a manufacturing point of view.

The tortuosities given in Table I are geometric ones and these are measured along the y axis of Figure 1 (through the electrode thickness) to comply with the direction of the imposed potential difference used in the simulation developed in sections Modeling and computer simulation and Results and discussion. By definition, the geometric tortuosity is the length of the shortest path between two locations, going only through the phase of interest, divided by the straight distance between these two locations.

$$\tau = \frac{\text{shortest path length}}{\text{straight distance}} \quad [1]$$

It is then always superior to 1. In this work, the tortuosity is calculated by the following procedure. A seed plane is initially defined in the middle of the binarized tomographic volume, perpendicular to the y axis. Then, a front is propagated ( $\sim$ pixel agglomeration through dilation) only in the phase of interest, materializing the length of the tortuous path. Then, at the end of the propagation procedure, each reachable voxel in the phase of interest is labeled with its distance from the seed plane. A measurement of the average distance from the seed plane can then easily be calculated in each plane perpendicular to the seed plane. The so-calculated distance is however not equal to the true euclidean distance and depends on the criterion used to propagate the front. A criterion based on six neighbors (the voxel is added if it shares a common face with one of the front voxels) overestimates the distance while a criterion based on 26 neighbors (the voxel is agglomerated if it shares a common face, edge, or summit with one of the front voxels) underestimates the distance. In the present study, we make the calculation twice (with 6 and 26 neighbors). Then, with respects to the straight distance from the seed plane, a linear interpolation allows us to calculate a mean tortuosity in the phase (one for 6 neighbors and one for 26 neighbors). And, as mentioned, we estimate the geometrical tortuosity as the average of both measurements.

### Electrical Conductivity Measurements

The electronic conduction properties were acquired with Broad-band dielectric spectroscopy (BDS). The theoretical background and experimental setup to implement this technique are well described in previous papers. See for example Badot et al.<sup>50</sup> With the BDS technique, it is possible to measure the electrical properties at different scales (sample, cluster, particle and atom) of an electrode material.

When a time-dependent electric field is applied to the material, polarizations (charge-density fluctuations) are produced. The timescale (or relaxation time) of the polarization depends on the scale at which it occurs and on the conductivity at this scale. In electronic conductors, different relaxation mechanisms generally result from their crystal structure, nanostructure and microstructure. Because they have distinct characteristic frequencies, they can be separated and treated individually. All details about the BDS measurements are given in the Supporting Information as most of them are already published elsewhere. Results for the conductivity measurements are thus summarized in Table II and discussed hereafter. The interested reader is encouraged to refer to Analytical estimates section for comparisons of conductivity values with analytical estimates.

The bare LiFePO<sub>4</sub> compound has very low intrinsic conductivity. The conductivity of the carbon coated compound is an effect of the carbon coating in which LiFePO<sub>4</sub> particles are embedded. It contains short-order sp<sup>2</sup>-coordinated carbon domains (graphite nanocrystallites) bonded by sp<sup>3</sup>-coordinated carbon atoms. At the microscopic (particle) scale, the electrical conductivity is due to electrons hopping between sp<sup>2</sup> domains within the carbon coating around the LiFePO<sub>4</sub> particle. At the macroscopic (sample) scale, the electrical conductivity within this phase depends on the contact resistance between the LFP particles and on the void volume fraction.<sup>51</sup> The conductivity at the different scales of the LFP phase is given in Table II. It is very important to note that the measured values are effective. True conductivity could only be measured for dense, non-porous samples. For example, the conductivity of graphite is about 10<sup>5</sup>S.m<sup>-1</sup>.<sup>52</sup> The effective conductivity measured for graphite nanocrystallites in the carbon coating of C-LFP is measured to be in the 20-100S.m<sup>-1</sup> range, because the carbon volume fraction in the sample is very low, about 3.8% in C-LFP and 2.5% in the porous pellet.

The conductivity of the NMC compound stems from the presence of Ni<sup>3+</sup> ions, which are balanced by negatively charged M vacancies. This enables a hole 2D conduction in the nickel layer. The conductivity within the NMC clusters is however limited due to blockage of the charge carriers (holes) at the interstitial grain-boundary amorphous region between NMC crystallites (grains). Furthermore, at the macroscopic (sample) scale, the electrical conductivity is hindered due to a constriction resistance at inter-clusters contacts.<sup>53</sup>

The conductivity of the PVdF/CB phase is provided by the carbon black nanoparticles. In this mixture, CB aggregates are generally not in direct contact but are separated by an interfacial PVdF layer. The combination of percolation theory and interparticle tunneling conduction accounts well for the electrical behavior of such polymer/CB mixture.<sup>26,54</sup> At the microscopic scale (a few aggregates), the electrical conductivity is due to the tunneling of electrons through the thin polymer layers adsorbed between the CB aggregates. This tun-

**Table II. Room temperature conductivity at different scales for NMC and LFP powders (pressed pellets), PVdF/CB mixture, electrodes F, H and J.**

Material	Volume fractions (%)			Conductivity (S.m <sup>-1</sup> )	Reference	
	NMC	LFP	PVdF/CB			
NMC pellet (7% PVdF)	74	-	-	Sample	0.000035	53
				Cluster	0.0001 (effective)	
				Grain in a cluster	0.2 (effective)	
				Interatomic	19 (effective)	
LFP pellet (2% PVdF)	-	65	-	Sample	0.26	This work
				Coating	0.4 (effective)	
				Intra sp <sup>2</sup> domains	> 20 (effective)	
PVdF/CB films	-	-	100	Sample	50 to 400	55
				Electrode F	24	
Electrode H	25.5	32.5	11	PVdF/CB clusters	9.1 (effective)	3 and this work
				Sample	2.94	
Electrode J	-	53.9	9.1	PVdF/CB clusters	4.26 (effective)	3 and this work
				Sample	0.3	
				PVdF/CB clusters	4.1 (effective)	

nel resistivity increases exponentially with the polymer gap thickness. At the macroscopic (sample) scale, an electrical conductivity is only observed if the CB aggregates percolates through the PVdF matrix. This condition is fulfilled for the PVdF to CB mass ratios (5:1 to 1:1) typically used in composite electrodes.<sup>48</sup> The typical conductivity of PVdF/CB mixture was measured in Ref. 55 on dense PVdF/CB films. The conductivity values range from 50 to 400 S.m<sup>-1</sup> for PVdF to CB ratios from 5:1 to 5:4.

The conductivity of the three electrodes studied here was measured by BDS and some values were already reported in Ref. 3. These values however were here refined. Resistivity Nyquist plots for the three electrodes are given and interpreted in the Supporting Information. By having a second look at these data, it was possible to measure three parameters: (i) the contact resistance at the electrode/aluminum current collector,  $R_c$ , (ii) the electrode layer conductivity, here named sample conductivity,  $\sigma_s$ , and (iii) the effective conductivity of the PVdF/CB clusters at high frequency (in the 1-100 MHz range),  $\sigma_c$ . The sample conductivity of J is close to that of a pressed LFP pellet, 0.3 and 0.26 S.m<sup>-1</sup>, respectively. These two conductivities show Arrhenius-like temperature dependence with similar activation energy, 0.07 and 0.09 eV. These comparisons strongly suggest that the electrode layer conductivity of J is dominated by the contribution of the LFP phase, this one being percolated contrarily to the PVdF/CB mixture. The sample conductivity of J is however higher and its activation energy is lower than that of a pure LFP pellet as J contains isolated PVdF/CB clusters, which temperature independent effective conductivity could be determined to be equal to 4.1 S.m<sup>-1</sup> as explained in the Supporting Information (Figure S2). The temperature independence of this high frequency conductivity, which is typical of the tunneling mechanism, allows its unambiguous attribution to the PVdF/CB unpercolated clusters.

The sample conductivity of F and H is one order of magnitude higher than that of J. According to FIB/SEM reconstructions, these high conductivities can be explained by the percolation of the PVdF/CB mixture that likely short-circuits the less conductive LFP and NMC particles in the electrode. The effective conductivity of the

PVdF/CB clusters is higher in F than in H, while it is similar in H and J, depending on their different volume fractions.

### Modeling and Computer Simulation

The simulations described here use the FFT method by solving the electrostatic equations with the *Morphom* software, making use of the “discrete” Green operator introduced in Ref. 43. This software has already been used to perform simulations on the electrical conductivity of fuel cells<sup>40</sup> and for the homogenization of mechanical properties<sup>56,57</sup> or optical response.<sup>58</sup> The interest of this method is that simulations are computed directly on the regular grid represented by the voxels in the 3D reconstructed FIB/SEM volumes. The electrostatic equations solved here are:

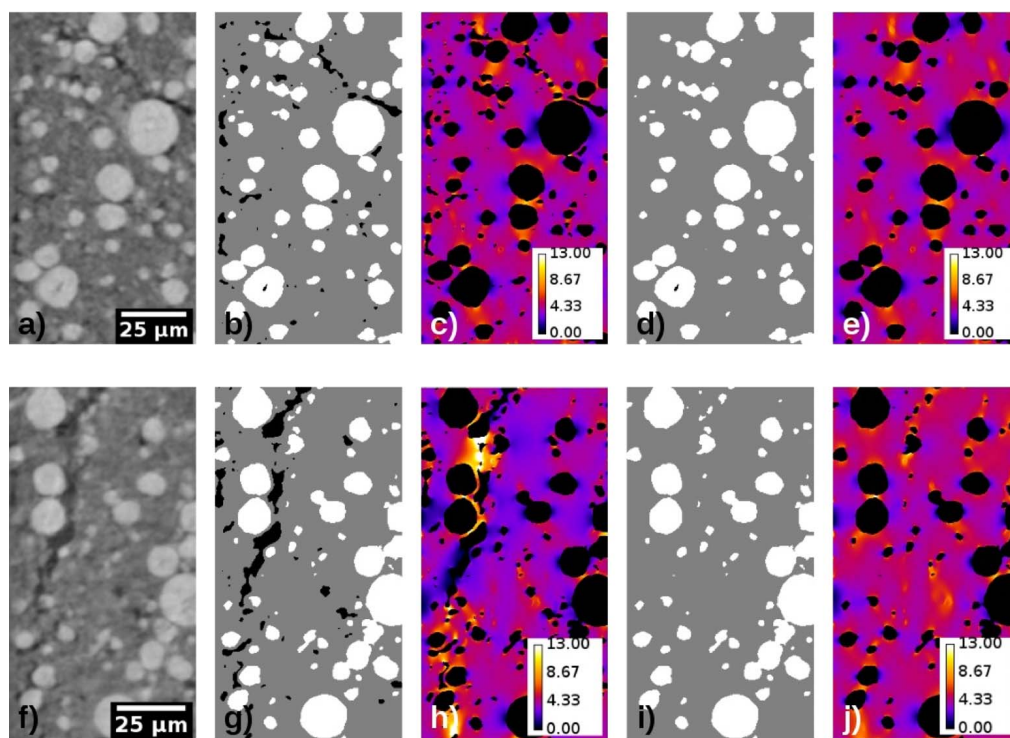
$$\text{div}(J(\vec{x})) = 0, E(\vec{x}) = -\overrightarrow{\text{grad}}(\phi), J(\vec{x}) = \sigma E(\vec{x}) \quad [2]$$

Where  $\phi$  is the electric potential,  $E$  the electric field,  $J$  the current field and  $\sigma$  is the local conductivity at point  $\vec{x}$ . A strong hypothesis is that all contacts are supposed to be perfect, i.e. no contact resistance nor constriction resistance between the different phases are considered. Phase continuity is assumed to occur when two voxels pertaining to the same phase are touching by their faces. The impact of the microstructure is then essentially reflected in the phase volume fraction, intraconnectivity (or extent of percolation) and tortuosity.

### Results and Discussion

**Simulations based on X-ray tomography volumes.**—In this subsection, we focus on the first simulation scale performed on X-ray tomography volumes.

One can observe in Figure 3a and 3f that some cracks are present in the X-ray volumes. These cracks are most certainly due to the sample preparation for tomography. In order to be imaged at such a small resolution, the sample has to be very thin (around 0.8 or 1 mm thick). Thus, cutting from the mother electrode is very likely to induce cracks in these fragile samples. The X-ray samples, for H and F, were then



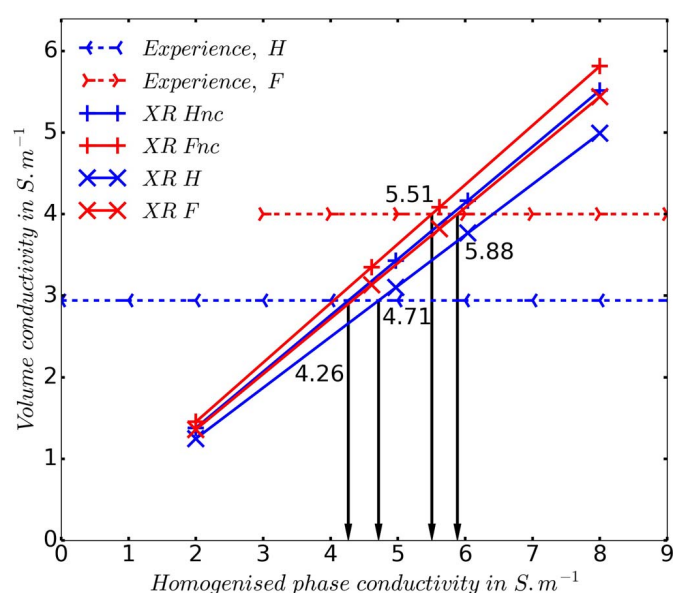
**Figure 3.** From a) to e) is sample F and from f) to j) is sample H. a) and f) are X-ray original data. b) and g) segmentation with cracks and d) i) segmentation without cracks. c, h) and e, j) are respectively 2D maps of the current density field with and without cracks. These maps are sections from the 3D FFT data results. A 1V difference potential is imposed between the left and right faces (thickness direction of the electrode sample), color scale is expressed in A.m<sup>-1</sup>. In the segmented images, white is for NMC, black for porosity and the light gray for an homogenized phase (LFP, PVdF/CB and porosity at the FIB/SEM smaller scale).

**Table III. Simulation results and input/target parameters for the FFT simulations on XRCT volumes.**

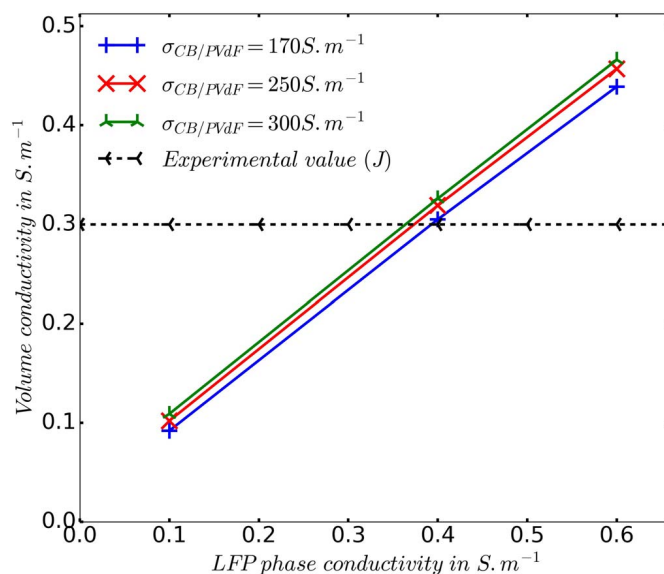
Sample	Input: NMC phase ( $S.m^{-1}$ )	Target: experimental sample conductivity ( $S.m^{-1}$ )	Result: LFP/PVdF/CB/porosity homogenized phase conductivity determined by inverse method ( $S.m^{-1}$ )
F With cracks	0.0001	4	5.88
Without cracks			5.51
H With cracks	0.0001	2.94	4.71
Without cracks			4.26

segmented in two different ways, with and without cracks, to observe their impact on the current density field. The discernible internal voids inside the NMC clusters are considered as porosity in both cases. Their volume fraction is however negligible with less than 0.01%. Internal voids plus cracks together count for up to 2.9% volume fraction in the volumes. The segmentation results are shown in Figures 3b, 3d, 3g and 3i. In these images, the white phase indicates the NMC clusters and the black one the porosities. The light gray areas symbolizes an homogenized phase composed of LFP, PVdF/CB mixture and porosity at a smaller scale accessible with the FIB/SEM resolution.

The FFT simulations were then carried out on both types of segmented volumes for H and F. The simulations were performed by fixing the conductivity of the low conducting NMC phase to  $0.0001 S.m^{-1}$ , according to experimental data<sup>53</sup> (see Tables II and III), and varying the conductivity of the homogenized phase,  $\sigma_{var}$  (bulk conductivity), from  $2 S.m^{-1}$  to  $8 S.m^{-1}$ . The effective volume conductivity, predicted by the FFT method, varies linearly with respect to  $\sigma_{var}$ . We accordingly determine for each sample the conductivity of the homogenized phase which allows one to recover the experimentally measured effective conductivity. This homogenized phase conductivity will then be used to determine the conductivities of the individualized LFP and PVdF/CB phases, by change of scale, using the FIB/SEM volumes (cf. FFT simulations on the FIB/SEM sub-volumes section). The simulation results and input parameters are gathered in Table III. Figure 4



**Figure 4.** Effective volume conductivity of the XR volumes for samples F and H as a function of the homogenized phase conductivity. Dashed lines represent the experimental results. “nc” means the volume without cracks, otherwise the plot concerns the volume with cracks. Arrows indicate the values of the homogenized phase corresponding to experimental measurements.



**Figure 5.** Variation of the effective volume conductivity for  $J \times 500$  as a function of the LFP phase conductivity for three fixed values of the CB/PVdF phase conductivity ( $170, 250$  and  $300 S.m^{-1}$ ) along with the experimental sample conductivity value to fit (horizontal dashed line).

shows the variation of the calculated volume conductivity as a function of the homogenized phase conductivity  $\sigma_{var}$ . The horizontal lines correspond to experimentally measured sample conductivities. The homogenized phase conductivity is higher for F than for H, in agreement with the higher effective conductivity in F. As expected, when cracks are considered, a higher conductivity is obtained for the homogenized phase for both electrodes. This is mostly a consequence of the more pronounced tortuosity and constrictivity of the homogenized phase, as illustrated in Figure 3.

The field maps of the local current density are shown in Figures 3c, 3e, 3h and 3j. These fields are represented along a 2D section. The current is enhanced in regions where the conducting phase is constricted (at bottlenecks between NMC clusters) or in cracked zones. The cracks strongly deviate the current density flow leading to highly concentrated and depleted regions, as illustrated in Figure 3h. The field fluctuations are significantly smaller in the absence of cracks (see Figures 3j). In the same way, the presence of more NMC clusters (21.06% instead of 18.54%) seems to also have a constriction effect in H compared with F when examining the slopes in Figure 4.

**FFT simulations on the FIB/SEM sub-volumes.**—Results presented hereafter concern the sub-volumes acquired by FIB/SEM (scale 3) which are exempt of cracks contrarily to the XRCT volumes. The simulation results and input parameters are gathered in Table IV. Sample J is made of the homogenized phase only, within which the PVdF/CB mixture has not percolated. This makes it the best case to compute the LFP phase conductivity. It is not possible to do so from samples F and H because of the PVdF/CB phase percolation that hinders the effect of the LFP phase conductivity. Volume fractions of the different constituents are recalled in Table I. FFT computations are performed fixing the conductivity of the CB/PVdF mixture to  $250 S.m^{-1}$ , following<sup>55</sup> (see also Table II), and varying the conductivity of the LFP phase  $\sigma_{LFP}$ . Figure 5 illustrates the variation of the sub-volume conductivity ( $J, 5 \mu m$  edge size) as we vary the LFP phase conductivity. This is also done for two other fixed values of the CB/PVdF phase conductivity. The effective volume conductivity varies linearly with  $\sigma_{LFP}$  in the range of interest (between  $0.1$  and  $0.6 S.m^{-1}$ , see Figure 5). Experimental data for the sample conductivity, i.e.  $0.3 S.m^{-1}$  (dashed line in Figure 5), is recovered for one particular value for  $\sigma_{LFP}$ . We determine a LFP phase conductivity  $\sigma_{LFP}$  of  $0.38 S.m^{-1}$  using the conductivity value of  $250 S.m^{-1}$  for the PVdF/CB mixture. This value

**Table IV. Simulation results and input/target parameters for the FFT simulations on FIB/SEM sub volumes.**

Sample	Target: LFP, PVdF/CB and porosity homogenized phase conductivity ( $S.m^{-1}$ )		Input		Result	
	Experimentally measured	calculated with XRCT volume	PVdF/CB phase conductivity experimentally measured ( $S.m^{-1}$ )	LFP phase conductivity calculated with FIB/SEM sub-volume from J ( $S.m^{-1}$ )*	LFP phase conductivity ( $S.m^{-1}$ )	PVdF/CB phase conductivity ( $S.m^{-1}$ )
F	–	5.51	–	0.38	–	305
H	–	4.26	–	0.38	–	210
F	0.3	–	250	–	0.38	–

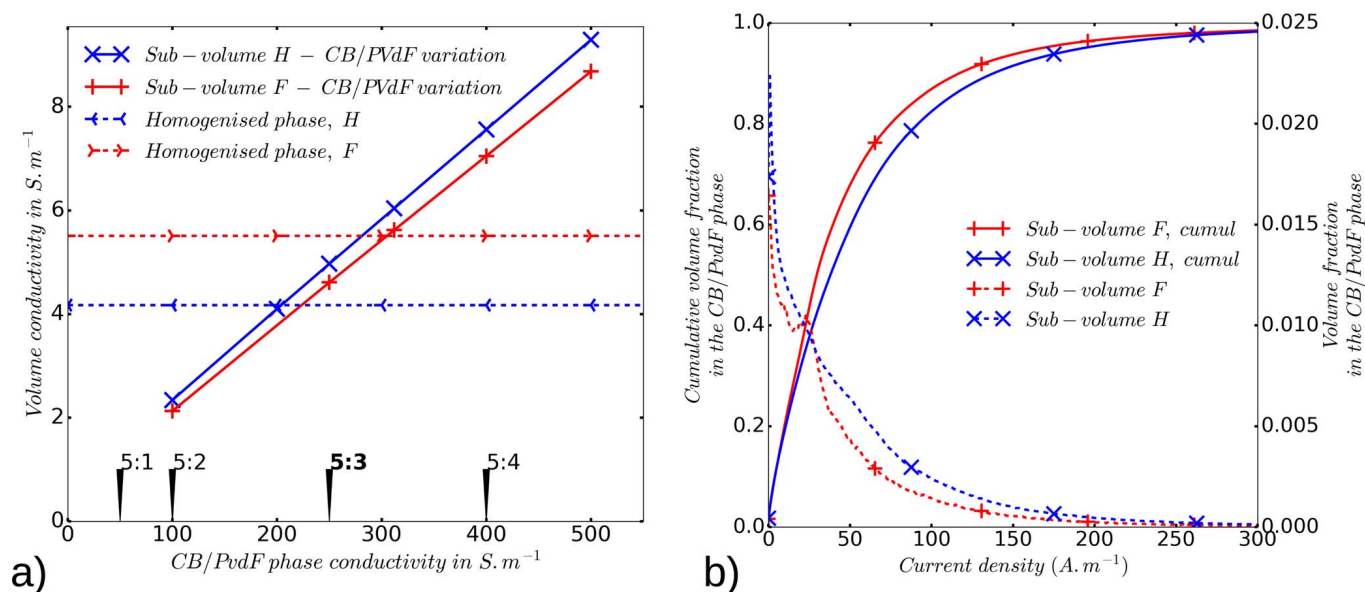
\* Note that the LFP phase conductivity calculated with FIB/SEM sub-volume from J is very close to that experimentally measured on a LFP pellet (see in Table II the “carbon coating” conductivity value, which gives the effective conductivity of the carbon coated LFP material).

seems reasonable since it is in the same order of magnitude than the effective conductivity of the carbon coating that was measured by BDS ( $0.40S.m^{-1}$ , Table II). The conductivity of the LFP phase is indeed due to the carbon coating.

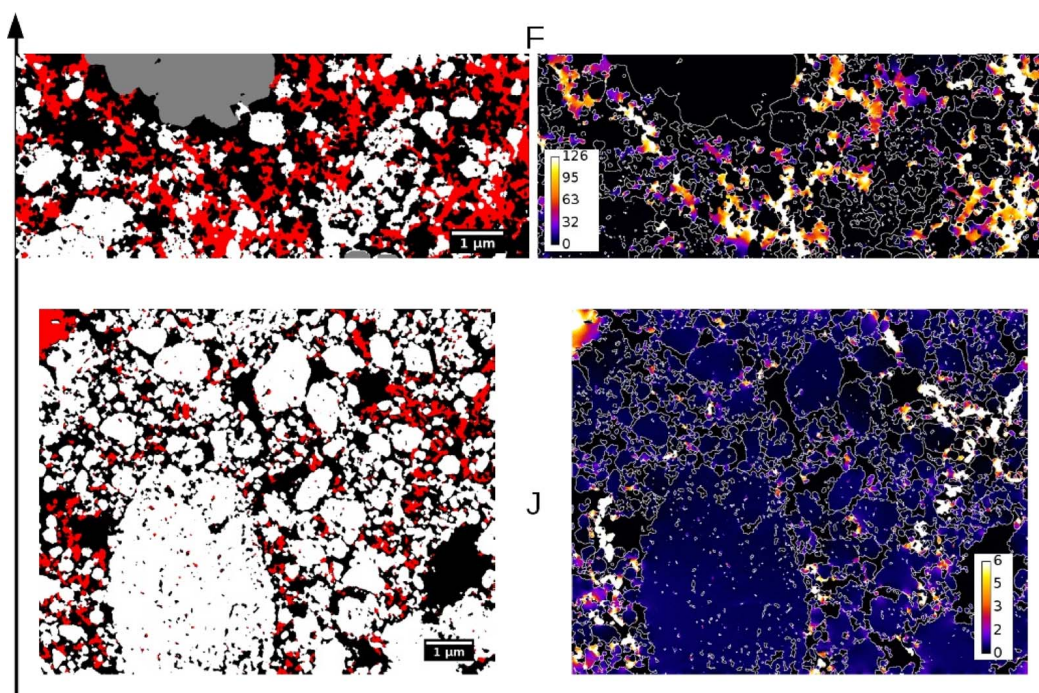
In all FFT computations hereafter, we assume that  $\sigma_{LFP}$  is  $0.38S.m^{-1}$ . We let the CB/PVdF phase conductivity vary and compute the resulting effective conductivity for samples F and H at scale 3. As observed previously, this results in quasi linear evolutions (see Figure 6). One can notice that these two evolutions are quite similar despite the differences in architecture and composition of the two electrodes. This can be explained by the fact that the volume fraction of the highly conductive phase (PVdF/CB mixture) is quite similar at this scale (18.5 and 16.3 for F and H respectively). The geometrical tortuosities are also really close, 1.34 for F and 1.35 for H. In terms of effective volume conductivity, the slightly higher PVdF/CB volume fraction in F is finally possibly compensated by the much higher LFP volume fraction in H and/or lower porosity in H. The horizontal dashed lines correspond to the homogenized phase conductivity values calculated using X-ray volumes for F and H (cf. Simulations based on X-ray tomography volumes section). The computed sub-volume conductivity matches the homogenized phase conductivity of electrode F and H for a PVdF/CB phase conductivity equal to  $305S.m^{-1}$  and

$210S.m^{-1}$  respectively. This gives a mean value of  $258S.m^{-1}$  for the CB/PVdF phase. These values are remarkably close to the experimental conductivity value ( $250S.m^{-1}$ ) measured in Ref. 55 on macroscopic PVdF/CB film exhibiting the same weight ratio as those in the electrodes studied here. The ratios measured in Ref. 55 are all displayed in the x axis of Figure 6a. The ratio that was used on the electrodes (F, H and J) is 5:3 (in bold characters in Figure 6a). This suggests that this PVdF/CB mixture shows similar electrical properties when forming a bulky macroscopic film or when it is distributed as micrometric clusters within a composite electrode (as in our study). This apparent very good agreement between experimental and calculated PVdF/CB conductivity values could indicate (even though our subvolumes are not representative of the large NMC clusters) that the spatial distribution of the CB/PVdF is representative. It may also imply that the spatial distribution of the large NMC clusters does not impact the effective conductivity enough to be fully taken into consideration. That may be why we do not need to capture the NMC cluster RVE (as discussed in Impact of the volume size on representativity section) to obtain relevant results as those we are presenting here.

Figure 6b displays the cumulative volume fraction of the CB/PVdF phase vs. the local current density field in this phase for F and H. This local current density field is extracted from the FFT computation



**Figure 6.** a) Computed volume conductivity for the sub-volumes from samples F and H as a function of the PVdF/CB phase conductivity. Dashed horizontal lines are the homogenized phase conductivity deduced from the previous simulations on the XRCT volumes. Vertical lines are experimental measurements for the PVdF/CB phase from Ref. 55, ratios are PVdF/CB weight ratios. The ratio used in our electrodes F, H and J is the one written in bold font (5:3). b) Cumulative volume fraction of the PVdF/CB phase as a function of the current value in this phase. Only the results for the lowest current density values are displayed.



**Figure 7.** Segmented slice (left column) and 2D current maps (right column, FFT calculations) from one slice of the whole volumes, from top to bottom: Sample F and J. Color scales for the current density are in  $A.m^{-1}$ . The left arrow indicates the direction of the imposed potential (1V).

results. It can be seen that the current is distributed over two decades as it varies typically between 5 and  $100 A.m^{-1}$  when the cumulative volume fraction increases from about 10 to 80%. In sub-volume F, a less intense current streams through the CB/PVdF phase compared to sub-volume H. This is consistent with the two sub-volumes having the same tortuosity but more PVdF/CB in F than in H, with also a slightly higher intraconnectivity for this phase in sub-volume F.

Finally, 2D maps of the current field, visualized for one slice of volumes F and J (at scale 2), are shown in Figure 7. A color map is used to distinguish areas in which the application of a potential difference causes an enhanced electric current (in yellow and white) from areas where it is moderate or inexistent (in blue and black). The color scale is different for F, from 0 to  $126 A.m^{-1}$ , than for J, from 0 to  $6 A.m^{-1}$ . It is clearly visible in these images that the current mainly streams through the PVdF/CB phase when it is percolated (cf. Sample F). This also clearly illustrates that the conductivity of the homogenized phase considered in the previous subsection is dominated by the percolated PVdF/CB mixture. In electrode J, it is also clear that the current is more intense in the PVdF/CB clusters even if it is not percolating in this case.

**Impact of the volume size on representativity.**—Given its microstructure, the positive electrode can be seen as a random medium from a mathematical point of view. It means the heterogeneous electrode microstructure can be represented with an homogeneous medium characterized by a set of effective (i.e. macroscopic) parameters. Thus, the question of the representativity of the analyzed volumes is relevant, especially for the FIB/SEM volumes and sub-volumes. The simulated volumes must be large enough to characterize properly the effective behavior of the global electrode. This is verified according to two different criteria in the following sections.

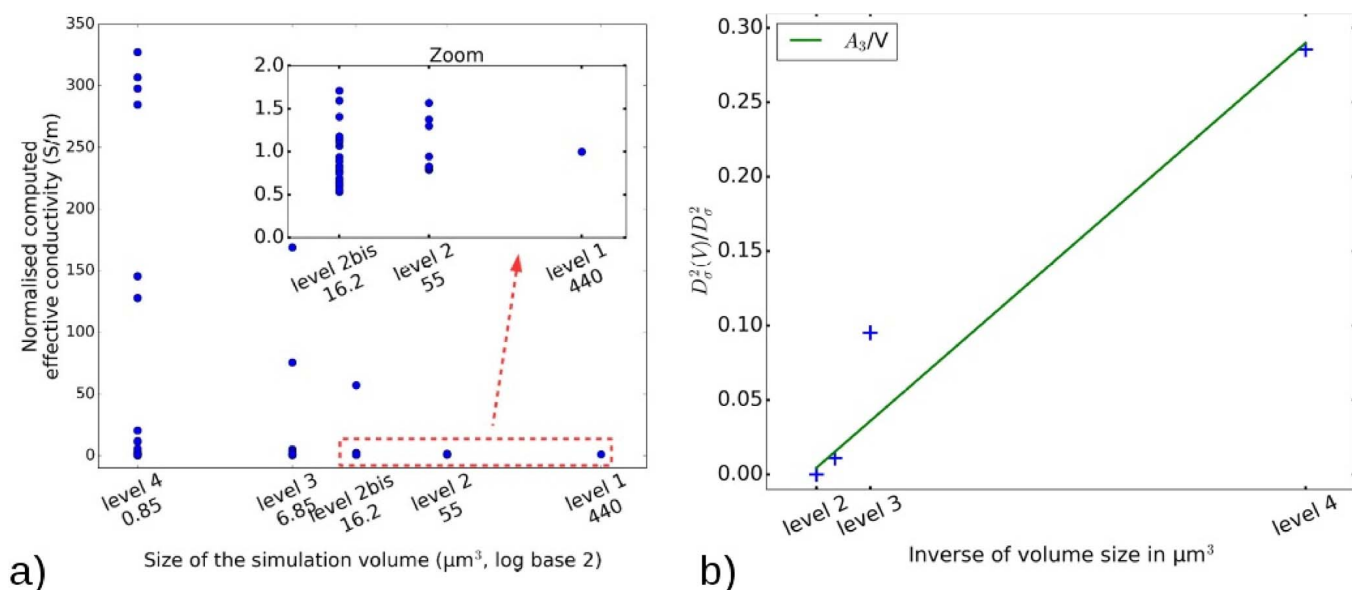
**Empirical criterion.**—The more intuitive way to address this question is an assessment on the geometrical dimensions involved. As a rule of thumb (see for example Refs. 31,59), the volume is considered to be representative if its size is five to ten times larger than the so called “Elements of Interest” (EI) in the microstructure. Here, the EI are the NMC clusters at scale 1 and the LFP particles at scale 3. This size

(mean diameter) has been measured on the three studied electrodes by image analysis using a local thickness algorithm within the Fiji software.<sup>60</sup> This rule of thumb statement tends to be nuanced by other considerations such as the size distribution heterogeneity as stated in Ref. 61. Results are gathered in Table V. The ratio between the lateral size of the EI and the lateral size of the analyzed volume is also calculated in this table. In the three studied cases, this ratio is nearly equal or higher than 15. These results might provide a first look at the representativity of its simulation volumes. However, it is hard to firmly conclude on such a criterion if there is not a lot of volumes from the same source to converge on a statistical evaluation. This is why another criterion is developed in the next subsection in order to be more systematic and selective when only one volume, or a few, is available.

One can notice that, in Table V, we do not take the thickness (the minimal dimension) of the XRCT volumes as the lateral size. This is because we have captured the entire electrode thickness in the XRCT volumes. This dimension is thus inherently exact and representative. Only the two other dimensions can possibly be non-representative. However, the dimension that is of primary importance in our simulation on XRCT volumes is the thickness, making all other analysis of their representativity of little interest. That is why the mathematical evaluation discussed in the next paragraph (5.3.2) only concerns the FIB/SEM volumes and scale 3.

**Table V. Geometrical analysis of the representativity of the simulation volumes. Comparison between the lateral size of the simulation volume and the “Element of Interest” (EI) in the microstructure, depending on the scale.**

Sample	Lateral size of the simulation volume ( $\mu m$ )		Characteristic length of the EI ( $\mu m$ )		Ratio	
	Scale 1	Scale 2	Scale 1	Scale 2	Scale 1	Scale 2
F	128	2.3	8.29	0.16	15.44	14.4
H	128	4	7.27	0.15	17.61	26.7
J	128	5	—	0.22	—	22.7



**Figure 8.** a) Evolution of the normalized computed effective conductivity (reference value is the computed effective conductivity for level 1) with the volume size. b) Evolution of the variance with the inverse of the volume size. Level 1 corresponds to electrode J at scale 2.

**Mathematical evaluation.**—It is possible to evaluate the representativity of a volume by appealing to the theory originally developed by Matheron<sup>62</sup> and Lantuéjoul.<sup>63</sup> In this theory, “representativity” is estimated by examining how the variance of the mean of a spatial field over a volume decays with the volume size, as the later becomes very large. In the present context, the field is the local current and the mean is the apparent conductivity. Matheron’s main result is that the variance decays proportionally to the inverse of  $V$ , where  $V$  is the volume size, except in particular cases where the field presents correlations at infinite length scales. Matheron’s theory, however, assumes that the field is stationary (statistically independent of translations). In all rigor, this condition is not fulfilled here, because of the effect of boundary conditions. Although Matheron’s theorems do not rigorously apply to the present problem, this theory nevertheless provides a useful criterion for quantifying the representativity (see e.g. Ref. 64).

Hereafter, we use sample J at scale 2 because its microstructure is similar to the one of the other samples and because it is the largest volume available containing only LFP, CB/PVdF and porosity. The whole simulation volume is divided in height equal parts, themselves divided in height equal parts and so on over several levels. Then, we compute the effective conductivity for each volume by using the same phase conductivities as in Simulations based on X-ray tomography volumes section (LFP = 0.38S.m<sup>-1</sup>, PVdF/CB = 250S.m<sup>-1</sup>). The result of these calculations is shown in Figure 8). The variance  $D_{\sigma}^2(V)$  is then calculated for each size level. According to Refs. 62,65, to obtain a relative error  $\varepsilon_{rel}$  on the estimate of the effective volume conductivity, the computation volume  $V$  must be larger than about:

$$V = \frac{4D_{\sigma}^2 A_3}{Z^2 \varepsilon_{rel}^2} \quad [3]$$

with  $Z$ , the effective conductivity value for the whole volume.  $D_{\sigma}^2$  is the point variance calculated across the whole volume, i.e. the variance of the local field  $\sigma$ .  $A_3$  is the integral range, a constant linked to the covariance function of the field.<sup>65</sup> In practice,  $A_3$  is determined by a fit of the curve  $D_{\sigma}^2(V)/D_{\sigma}^2$  vs.  $1/V$  (see Figure 8b). We obtain  $A_3 \sim 2.46 \times 10^5$  (in voxels) for the sample studied here.

According to FFT numerical results, the size of the RVE is  $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$  when  $\varepsilon_{rel}$  equals 10%. Hence, the simulation volumes used in FFT simulations on the FIB/SEM sub-volumes section are too small to be representative according to this statistical criterion with a relative error superior to 120%. Equation 3 also allows us to cal-

culate that for a volume similar in size to the one of electrode J (scale 2), we should use 15 different volumes in order to statistically extract the computed effective conductivity value for a relative tolerated error  $\varepsilon_{rel}$  of 10% and 4 for a  $\varepsilon_{rel}$  of 20%. Although not fully satisfactory from a statistical point of view, we however managed to compute realistic properties when comparing to experimental ones (see Table II). We can also point out that the volume fractions of the different phases in the numerical volumes are close to experimental ones especially for samples J and F. Although our volume is smaller than the theoretical statistical RVE, the geometrical criterion is not totally conclusive but the results match the experimental measurements. This may be the result of the CB/PVdF spatial distribution at the FIB/SEM scale being representative of the one at the other scales. Clearly, we would need several FIB-SEM imaging to assess representativity.

**Analytical estimates.**—In this part, we use the results of our simulations, more particularly the conductivity values of the different phases, to evaluate classical analytical approaches for calculating the effective conductivity of composite materials. Indeed, it is not always possible to make use of multiple experimental techniques as sophisticated as XR and FIB/SEM tomography, and to couple them with numerical simulations, to estimate the effective conductivity of a composite material from the values of its different phases. Simple analytical approaches can therefore be useful for the engineer.

Among all the literature, we first consider the Voigt and Reuss bounds, which are parallel and series resistance circuit analogy respectively. We have then the following Equations 4 and 5, where  $\sigma_{vol}$  is the conductivity of the composite volume and  $\phi_v$  the phase volume fraction.

$$\sigma_{vol,Voigt} = \phi_{v,NMC}\sigma_{NMC} + \phi_{v,homog}\sigma_{homog} \quad [4]$$

$$\sigma_{vol,Reuss} = \frac{\sigma_{NMC}\sigma_{homog}}{\phi_{v,NMC}\sigma_{homog} + \phi_{v,homog}\sigma_{NMC}} \quad [5]$$

More narrow bounds are obtained for isotropic two-phase media, which lead to Equations 6 and 7.<sup>66</sup>

$$\sigma_{vol,Hsmin} = \sigma_{NMC} \left( 1 + \frac{\phi_{v,homog}}{\frac{\sigma_{NMC}}{\sigma_{homog} - \sigma_{NMC}} + \frac{\phi_{v,NMC}}{3}} \right) \quad [6]$$

**Table VI. Analytical and FFT simulation results for the homogenized phase conductivity in order to fit the experimentally measured effective conductivity of sample F.**

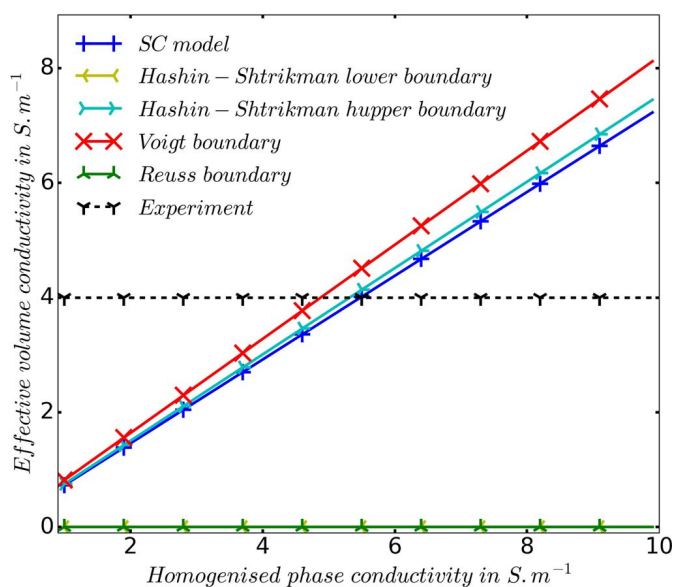
Sample	Voigt (S.m <sup>-1</sup> )	Hashin-Shtrikman upper (S.m <sup>-1</sup> )	Reuss (S.m <sup>-1</sup> )	Hashin-Shtrikman lower (S.m <sup>-1</sup> )	SC model (S.m <sup>-1</sup> )	FFT simulation (S.m <sup>-1</sup> )
F	4.88	5.32	2.53 × 10 <sup>8</sup>	2.81 × 10 <sup>7</sup>	<b>5.48</b>	<b>5.51</b>

$$\sigma_{vol,HSmax} = \sigma_{homog} \left( 1 + \frac{\phi_{v,NMC}}{\frac{\sigma_{homog}}{\sigma_{NMC} - \sigma_{homog}} + \frac{\phi_{v,homog}}{3}} \right) \quad [7]$$

We also make use of the Self Consistent (SC) approximation.<sup>67</sup> In the limiting case where the NMC conductivity vanishes, it gives equation 8.

$$\sigma_{SC} = \left( 1 - \phi_{v,NMC} - \frac{\phi_{v,NMC}}{2} \right) \sigma_{homog} \quad [8]$$

We consider here scale 1 where the volumes are modeled as a mixture of the NMC phase and a second homogeneous one containing, at a lower scale, the LFP, PVdF/CB and porosity phases. We use 0.0001 S.m<sup>-1</sup> as the phase conductivity for NMC ( $\sigma_{NMC}$ , cf. Table II). As in Simulations based on X-ray tomography volumes section, we let the conductivity of the homogenized phase vary and determine the value of  $\sigma_{homog}$  so that analytical predictions match experimentally-measured values. We focus here on sample F, as an example. Results for the analytical simulations are plotted in Figure 9 along with the experimental value to fit. Results are similar to the FFT ones for the upper bounds (Voigt and Hashin-Shtrikman) and the SC estimate. As expected, the lower bounds (Reuss and Hashin-Shtrikman) are close to zero. The numerical values calculated using a fit of the experimental values and that of the FFT predictions on the same sample are compared in Table VI. We observe excellent agreement between SC estimates and FFT predictions.

**Figure 9.** Variation of the analytical models with the conductivity of the homogenized phase for XRCT sample F along with the measured experimental global conductivity value.**Table VII. Analytical and FFT prediction results or experimental measurements for the effective volume conductivity at scale 3 for electrodes J and F.**

Sample	Voigt (S.m <sup>-1</sup> )	Reuss (S.m <sup>-1</sup> )	SC model (S.m <sup>-1</sup> )	FFT simulation (S.m <sup>-1</sup> )	Experimental measurements (S.m <sup>-1</sup> )
F	46.4	0	0.29	5.51	–
J	12	0	0.24	0.3	0.3

At the large field of view containing the NMC clusters (noted scale 1), the microstructure can be assumed as nearly non conducting spherical particles embedded in a conducting matrix. In this case, the upper bounds and the SC estimate lead to good predictions as we remain close to the hypothesis on which they are based. If we take into consideration the real microstructure at the finer scales (scale 2 and 3) this is no longer the case. As examples, let us consider electrode J and F, at scale 3, in order to compare cases where there is percolation (F) or not (J). At these scales, the electrodes are composed by three phases, the LFP active material, the PVdF/CB mixture and the porosity. Only the Voigt and Reuss bounds and the SC estimate can be extended to a three phase material, the Hashin and Shtrikman bounds are thus not calculated in the following. From these analytical tools, we try to predict the effective volume conductivity based on the phase properties we determined earlier (i.e. 0.38 S.m<sup>-1</sup> for the LFP, 250 S.m<sup>-1</sup> for the PVdF/CB mixture and 0 S.m<sup>-1</sup> for the porosity). Results are gathered in Table VII with the FFT predictions and experimental values to be compared with. As one can see, results show not so good agreement for electrode J and really bad agreement for electrode F. This can simply be explained by the fact that real microstructures no longer fit, at these finer scales, into the assumptions that underlie analytical models.

## Conclusions

In this work, we have used an FFT based numerical method coupled with experimental measurements, to characterize the influence of an electrode microstructure on its electronic conduction properties. As shown here, one may predict the electronic conductivity of battery composite electrodes through FFT simulations by using a combination of X-ray and FIB/SEM segmented volumes. The accuracy of this technique depends on the different scales in the microstructure. Based on the experimental measurement of an electrode conductivity and its segmented X-ray and FIB/SEM volume, it was possible to back-calculate the conductivity of the PVdF/CB mixture and the LFP phase. Considering the variability of the microstructure, the volumes analyzed using FIB/SEM are not fully representative but the values obtained are in good agreement with the experimental measurements made on these materials taken separately. This suggests the CB/PVdF spatial distribution at the FIB/SEM small scale is actually representative of the spatial distribution of this conducting phase at the more global scales (like X-ray tomography). The opposite approach is also possible, namely to predict the conductivity of an electrode starting from its segmented FIB/SEM volume and experimental measurements of the conductivities of the various materials that compose it.

This method allows one to predict local current paths in the microstructure. It is however crucial to address the representativity of the microstructure as the numerical results are based on it. In this regard, tests to characterize the representativeness of the volumes were presented. According to our statistical analysis, the FIB/SEM simulation volumes used are too small to be fully representative. Nevertheless, even with a rough precision, FFT predictions are in good agreement with experimental values.







Analytical bounds and the classic self-consistent estimate also give accurate results for the effective properties at the XRCT scale. These tools may then be of some use to monitor the accuracy of numerical simulations or to simply access or assess some values in a multi-scale approach. However, at finer scales and for more complex microstructures, these methods have shown their limitations.

This study opens several new perspectives, such as the calculation of the effective conductivity of an electrode from its real microstructure and the conductivity of its different phases, in order to better understand the effect of the electrode formulation, or of various mechanical or physico-chemical stimuli applied to the electrode during its manufacture or battery operation.

### Acknowledgment

We are grateful to the ANR for the funding of the Pepite project (ANR-15-CE05-0001).

### ORCID

T. Douillard  <https://orcid.org/0000-0001-7113-889X>  
 F. Willot  <https://orcid.org/0000-0003-1544-6550>  
 J.-C. Badot  <https://orcid.org/0000-0003-0636-9901>  
 B. Lestriez  <https://orcid.org/0000-0002-6579-5516>

### References

- D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S. F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, and B. Stiasny, "Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective," *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(13), 6709 (2015).
- J. W. Choi and D. Aurbach, "Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities," *Nature Reviews Materials*, **1**, (2016).
- N. Besnard, A. Etienne, T. Douillard, O. Dubrunfaut, P. Tran-Van, L. Gautier, S. Franger, J.-C. Badot, E. Maire, and B. Lestriez, "Multiscale Morphological and Electrical Characterization of Charge Transport Limitations to the Power Performance of Positive Electrode Blends for Lithium-Ion Batteries," *Advanced Energy Materials*, **7**(8), (2017).
- M. Katayama, K. Sumioka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada, and Z. Ogumi, "X-ray absorption fine structure imaging of inhomogeneous electrode reaction in LiFePO<sub>4</sub> lithium-ion battery cathode," *Journal of Power Sources*, **269**, 994 (2014).
- H. Liu, J. M. Foster, A. Gully, S. Krachkovskiy, M. Jiang, X. Yang Y.Wu, B. Protas, G. R. Goward, and G. A. Botton, "Three-dimensional investigation of cycling-induced microstructural changes in lithium-ion battery cathodes using focused ion beam/scanning electron microscopy," *Journal of Power Sources*, **306**, 300 (2016).
- S. L. Morelly, N. J. Alvarez, and M. H. Tang, "Short-range contacts govern the performance of industry-relevant battery cathodes," *Journal of Power Sources*, **387**, 49 (2018).
- D. Robert, T. Douillard, A. Boulineau, G. Brunetti, P. Nowakowski, D. Venet, P. Bayle-Guillemaud, and C. Cayron, "Multiscale Phase Mapping of LiFePO<sub>4</sub>-Based Electrodes by Transmission Electron Microscopy and Electron Forward Scattering Diffraction," *ACS Nano*, **7**, 10887 (2013).
- M. R. Roberts, A. Madsen, C. Nicklin, J. Rawle, M. G. Palmer, J. R. Owen, and A. L. Hector, "Direct Observation of Active Material Concentration Gradients and Crystallinity Breakdown in LiFePO<sub>4</sub> Electrodes During Charge/Discharge Cycling of Lithium Batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 6548 (2014).
- Y.-C. K. Chen-Wiegart, R. DeMike, C. Erdonmez, K. Thornton, S. A. Barnett, and J. Wang, "Tortuosity characterization of 3d microstructure at nano-scale for energy storage and conversion materials," *Journal of Power Sources*, **249**, 349 (2014).
- M. Ebner, F. Geldmacher, F. Marone, M. Stampanoni, and V. Wood, "X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes," *Advanced Energy Materials*, **3**, 845 (2013).
- M. Ender, J. Joos, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nanotomography," *Journal of Power Sources*, **269**, 912 (2014).
- A. Etienne, N. Besnard, A. Bonnin, J. Adrien, T. Douillard, P. Tran-Van, L. Gautier, J.-C. Badot, E. Maire, and B. Lestriez, "Multiscale morphological characterization of process induced heterogeneities in blended positive electrodes for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Science*, **52**, 3576 (2017).
- T. Hutzenlaub, S. Thiele, R. Zengerle, and C. Ziegler, "Three-Dimensional Reconstruction of a LiCoO<sub>2</sub> Li-Ion Battery Cathode," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15**(3), A33 (2012).
- Z. Liu, J. Scott Cronin, Y.-C. K. Chen-Wiegart, J. R. Wilson, K. J. Yakal-Kremiski, J. Wang, K. T. Faber, and S. O. Barnett, "Three-dimensional morphological measurements of LiCoO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub>/Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)<sub>2</sub> lithium-ion battery cathodes," *Journal of Power Sources*, **227**, 267 (2013).
- P. Shearing, L. Howard, P. Jørgensen, N. Brandon, and S. Harris, "Characterization of the 3-dimensional microstructure of a graphite negative electrode from a Li-ion battery," *Electrochemistry Communications*, **12**, 374 (2010).
- J. R. Wilson, J. S. Cronin, S. A. Barnett, and S. J. Harris, "Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO<sub>2</sub> positive electrode," *Journal of Power Sources*, **196**, 3443 (2011).
- L. Zielke, T. Hutzenlaub, D. R. Wheeler, I. Manke, T. Arlt, N. Paust, R. Zengerle, and S. Thiele, "A Combination of X-Ray Tomography and Carbon Binder Modeling: Reconstructing the Three Phases of LiCoO<sub>2</sub> Li-Ion Battery Cathodes," *Advanced Energy Materials*, **4**, 1301617 (2014).
- S. Cooper, D. Eastwood, J. Gelb, G. Damblanc, D. Brett, R. Bradley, P. Withers, P. Lee, A. Marquis, N. Brandon, and P. Shearing, "Image based modelling of microstructural heterogeneity in LiFePO<sub>4</sub> electrodes for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, **247**, 1033 (2014).
- T. Hutzenlaub, S. Thiele, N. Paust, R. Spotnitz, R. Zengerle, and C. Walchshofer, "Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO<sub>2</sub> cathode," *Electrochimica Acta*, **115**, 131 (2014).
- A. G. Kashkooli, S. Farhad, D. U. Lee, K. Feng, S. Litster, S. K. Babu, L. Zhu, and Z. Chen, "Multiscale modeling of lithium-ion battery electrodes based on nano-scale X-ray computed tomography," *Journal of Power Sources*, **307**, 496 (2016).
- A. H. Wiedemann, G. M. Goldin, S. A. Barnett, H. Zhu, and R. J. Kee, "Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes," *Electrochimica Acta*, **88**, 580 (2013).
- B. Yan, C. Lim, L. Yin, and L. Zhu, "Three Dimensional Simulation of Galvanostatic Discharge of LiCoO<sub>2</sub> Cathode Based on X-ray Nano-CT Images," *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, A1604 (2012).
- K. Higa, S.-L. Wu, D. Y. Parkinson, Y. Fu, S. Ferreira, V. Battaglia, and V. Srinivasan, "Comparing Macroscale and Microscale Simulations of Porous Battery Electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, E3473 (2017).
- R. Dominko, M. Gaberšček, J. Drofenik, M. Bele, and S. Pejovnik, "A Novel Coating Technology for Preparation of Cathodes in Li-Ion Batteries," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**(11), A187 (2001).
- A. M. Grillet, T. Humplik, E. K. Stürup, S. A. Roberts, D. A. Barringer, C. M. Snyder, M. R. Janvrin, and C. A. Apblett, "Conductivity Degradation of Polyvinylidene Fluoride Composite Binder during Cycling: Measurements and Simulations for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1859 (2016).
- D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, and D. Guyomard, "Critical role of polymeric binders on the electronic transport properties of composites electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, **153**(4), A679 (2006).
- M. G. Lazarraga, S. Mandal, J. Ibañez, J. Manuel Amarilla, and J. M. Rojo, "LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based composites processed by a chemical-route Microstructural, electrical, electrochemical, and mechanical characterization," *Journal of Power Sources*, **115**, 315 (2003).
- D. R. Nevers, S. W. Peterson, L. Robertson, C. Chubbuck, J. Flygare, K. Cole, and D. R. Wheeler, "The Effect of Carbon Additives on the Microstructure and Conductivity of Alkaline Battery Cathodes," *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, A1691 (2014).
- R. Scipioni, P. S. Jørgensen, D.-T. Ngo, S. B. Simonsen, Z. Liu, K. J. Yakal-Kremiski, H. Wang, J. Hjelm, P. Norby, S. A. Barnett, and S. H. Jensen, "Electron microscopy investigations of changes in morphology and conductivity of LiFePO<sub>4</sub>/C electrodes," *Journal of Power Sources*, **307**, 259 (2016).
- Y.-H. Chen, G. Liu, C.-W. Wang, X.-Y. Song, V. S. Battaglia, and A. M. Sastry, "Selection of Conductive Additives in Li-Ion Battery Cathodes," *Journal of The Electrochemical Society*, **154**(10), A978 (2007).
- A. Awarke, S. Lauer, M. Wittler, and S. Pischinger, "Quantifying the effects of strains on the conductivity and porosity of LiFePO<sub>4</sub> based Li-ion composite cathodes using a multi-scale approach," *Computational Materials Science*, **50**, 871 (2011).
- A. Awarke, S. Lauer, S. Pischinger, and M. Wittler, "Percolation-tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO<sub>4</sub> based Li-ion battery cathodes," *Journal of Power Sources*, **196**, 405 (2011).
- W. Haselrieder, S. Ivanov, H. Tran, S. Theil, L. Froböse, B. Westphal, M. Wohlfahrt-Mehrens, and A. Kwade, "Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes," *Progress in Solid State Chemistry*, **42**, 157 (2014).
- F. L. E. Usseglio-Viretta, A. Colclasure, A. N. Mistry, K. P. Y. Claver, F. Pouraghajan, D. P. Finegan, T. M. M. Heenan, D. Abraham, P. Mukherjee, D. Wheeler, P. Shearing, S. J. Cooper, and K. Smith, "Resolving the Discrepancy in Tortuosity Factor Estimation for Li-Ion Battery Electrodes through Micro-Macro Modeling and Experiment," *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, A3403 (2018).
- A. N. Mistry, K. Smith, and P. Mukherjee, "Secondary-Phase Stochastics in Lithium-Ion Battery Electrodes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 6317 (2018).
- C. Wieser, T. Prill, and K. Schladitz, "Multiscale simulation process and application to additives in porous composite battery electrodes," *Journal of Power Sources*, **277**, 64 (2015).
- G. Inoue and M. Kawase, "Numerical and experimental evaluation of the relationship between porous electrode structure and effective conductivity of ions and electrons in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, **342**, 476 (2017).
- J. M. Foster, A. Gully, H. Liu, S. Krachkovskiy, Y. Wu, S. B. Schougaard, M. Jiang, G. Goward, G. A. Botton, and B. Protas, "Homogenization Study of the Effects of Cycling on the Electronic Conductivity of Commercial Lithium-Ion Battery Cathodes," *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 12199 (2015).
- A. Gully, H. Liu, S. Srinivasan, A. K. Sethurajan, S. Schougaard, and B. Protas, "Effective Transport Properties of Porous Electrochemical Materials — A Homogenization Approach," *Journal of The Electrochemical Society*, **161**(8), E3066 (2014).
- D. Masson, B. Abdallah, F. Willot, D. Jeulin, E. Mercadelli, A. Sanson, A. Chesnaud, and A. Thorel, "Morphological Modelling of a Metal Foam Supported SOFC Configuration," *ECS Transactions*, **68**, 2951 (2015).

41. H. Moulinec and P. Suquet, "A fast numerical method for computing the linear and nonlinear properties of composites," *C. R. Acad. Sc. Paris*, **318**, 1417 (1994).
42. D. J. Eyre and G. W. Milton, "A fast numerical scheme for computing the response of composites using grid refinement," *The European Physical Journal Applied Physics*, **6**, 41 (1999).
43. F. Willot, B. Abdallah, and Y.-P. Pellegrini, "Fourier-based schemes with modified Green operator for computing the electrical response of heterogeneous media with accurate local fields," *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **98**, 518 (2014).
44. T. Prill, K. Schladitz, D. Jeulin, M. Faessel, and C. Wieser, "Morphological segmentation of FIB-SEM data of highly porous media," *Journal of Microscopy*, **250**, 77 (2013).
45. M. E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, and E. Grivei, "Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, **196**, 3404 (2011).
46. M. Yoo, C. W. Frank, and S. Mori, "Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 1. Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Processing Parameters," *Chem. Mater.*, **15**, 850 (2003).
47. M. Yoo, C. W. Frank, S. Mori, and S. Yamaguchi, "Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 2. Effect of Solvent Evaporation Kinetics and Chemical Properties of PVDF on the Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Electrochemical Performance," *Chem. Mater.*, **16**, 1945 (2004).
48. G. Liu, H. Zheng, X. Song, and V. S. Battaglia, "Particles and Polymer Binder Interaction: A Controlling Factor in Lithium-Ion Electrode Performance," *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A214 (2012).
49. Vierrath Severin, L. Zielke, R. Moroni, A. Mondon, D. R. Wheeler, R. Zengerle, and S. Thiele, "Morphology of nanoporous carbon-binder domains in Li-ion batteries – A FIB-SEM study," *Electrochemistry Communications*, **60**, 176 (2015).
50. J.-C. Badot, B. Lestriez, and O. Dubrunfaut, "Interest in broadband dielectric spectroscopy to study the electronic transport in materials for lithium batteries," *Materials Science and Engineering: B*, **213**, 190 (2016).
51. K. A. Seid, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard, and B. Lestriez, "Multiscale electronic transport mechanism and true conductivities in amorphous carbon-LiFePO<sub>4</sub> nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, **22**, 2641 (2012).
52. X. Wang, L. Zhi, and K. MÅEllen, "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
53. K. A. Seid, J. C. Badot, O. Dubrunfaut, M. T. Caldes, N. Stephant, L. Gautier, D. Guyomard, and B. Lestriez, "Multiscale electronic transport in Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>1/3-u</sub>Co<sub>1/3-v</sub>Mn<sub>1/3-w</sub>O<sub>2</sub>: a broadband dielectric study from 40 Hz to 10 GHz," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 19790 (2013).
54. J.-C. Badot, É. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, and B. Lestriez, "A Multiscale Description of the Electronic Transport within the Hierarchical Architecture of a Composite Electrode for Lithium Batteries," *Advanced Functional Materials*, **19**(17), 2749 (2009).
55. H. Zheng, R. Yang, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, "Cooperation between Active Material, Polymeric Binder and Conductive Carbon Additive in Lithium Ion Battery Cathode," *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 4875 (2012).
56. A. Ambos, F. Willot, D. Jeulin, and H. Trumel, "Numerical modeling of the thermal expansion of an energetic material," *International Journal of Solids and Structures*, **60–61**, 125 (2015).
57. F. Willot, "Fourier-based schemes for computing the mechanical response of composites with accurate local fields," *Comptes Rendus Mécanique*, **343**, 232 (2015).
58. D. Azzimonti, F. Willot, and D. Jeulin, "Optical properties of deposit models for paints: full-fields FFT computations and representative volume element," *Journal of Modern Optics*, **60**, 519 (2013).
59. A. Awarke, M. Wittler, S. Pischinger, and J. Bockstette, "A 3d mesoscale model of the collector-electrode interface in Li-ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, **159**(6), A798 (2012).
60. "Fiji is just ImageJ."
61. F. L. E. Usseglio-Viretta and K. Smith, "Quantitative Microstructure Characterization of a NMC Electrode," *ECS Transactions*, **77**, 1095 (2017).
62. G. Matheron, "Random sets and integral geometry," (1975).
63. C. Lantuejoul, "Ergodicity and integral range," *Journal of Microscopy*, **161**, 387 (1991).
64. B. Abdallah, F. Willot, and D. Jeulin, "Stokes Flow Through a Boolean Model of Spheres: Representative Volume Element," *Transport in Porous Media*, **109**, 711 (2015).
65. T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin, "Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach," *International Journal of Solids and Structures*, **40**, 3647 (2003).
66. Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **10**, 343 (1962).
67. D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Annalen der Physik*, **416**(7), 636 (1935).



# Simulation des propriétés effectives de conduction pour des électrodes à base de $\text{NMC}_{532}$ (projet ANR Pepite)

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Simulation des propriétés de conductivité électronique effectives . . . .</b>	<b>107</b>
7.1.1	Cas du NMC seul . . . . .	108
7.1.2	Cas des électrodes NAX et NAXb . . . . .	114
7.1.3	Cas des électrodes à morphologies modifiées numériquement . . . . .	115
7.1.4	Comparaison avec des modèles analytiques . . . . .	121
<b>7.2</b>	<b>Simulation de la conductivité ionique effective . . . . .</b>	<b>122</b>
7.2.1	Cas des électrodes NAX et NAXb . . . . .	122
7.2.2	Cas des électrodes à morphologies modifiées numériquement . . . . .	124
<b>7.3</b>	<b>Évaluation de la représentativité des volumes utilisés . . . . .</b>	<b>130</b>
7.3.1	Cas du volume NA3 . . . . .	130
7.3.2	Cas du volume NA2b . . . . .	132
7.3.3	Synthèse . . . . .	133
<b>7.4</b>	<b>Le compromis entre conductivité électronique et conductivité ionique.</b>	<b>133</b>
<b>7.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>134</b>

---

## 7.1 Simulation des propriétés de conductivité électronique effectives

Ce chapitre s'appuie principalement sur la méthode de simulation par FFT introduite au chapitre 3 et sur les travaux présentés chapitre 6. La méthode utilisée sera cependant différente du fait de distinctions entre les données d'entrée et les morphologies respectives des électrodes. En effet, la microstructure des électrodes étudiées au chapitre 6 avait pu être quantifiée par tomographie RX et FIB/SEM en raison de la taille des clusters de  $\text{NMC}_{111}$ . Dans le cas de

nos électrodes à base de NMC<sub>532</sub>, seule la tomographie FIB/SEM a été utile, en raison de la plus petite taille des clusters de NMC<sub>532</sub> (*cf.* chapitres 4 et 5). De plus, comme décrit dans le chapitre 2, les électrodes de Pepite ne contiennent que du NMC en tant que matériau actif. Les simulations présentées ici vont donc se dérouler selon des étapes différentes matérialisées par les sous sections composant cette partie. La conductivité électronique de la phase de porosité est bien entendue considérée comme nulle tout au long de cette section.

### 7.1.1 Cas du NMC seul

TABLE 7.1 – Mesures expérimentales réalisées sur l'échantillon type NA0 [AGR 20]

Matériau	Fraction volumique (%)	Conductivité expérimentale (Sm <sup>-1</sup> )	
		NA0	65,0
Cluster	0,48		
Grain	120		

Avec ces électrodes, il n'est pas question, d'utiliser l'échelle supérieure de la tomographie RX pour caler les propriétés de conduction du NMC et d'une phase homogène étant donné que tout y paraît ici plus où moins homogène, ou en tout cas pas assez résolu. Ainsi, afin de calibrer la conductivité de la phase de NMC pour les simulations FFT nous avons utilisé des mesures expérimentales réalisées sur des empilements fait de NMC<sub>532</sub> uniquement (échantillon NA0 *cf.* tableaux 2.1 et 7.1) par BDS. Comme les clusters de NMC utilisés pour ces mesures sont identiques à ceux des électrodes, il est possible de tirer un lien direct entre la conductivité de ces empilements et celles du squelette de NMC dans les électrodes NAX et NAXb, tant que les fractions volumiques restent comparables. Aucune acquisition de volume FIB/SEM 3D n'a été réalisée pour NA0. La fraction volumique de NA0 est de 65% alors que les échantillons NA2 et NA3 ont respectivement des fractions volumiques de NMC de 70.45% et 61% (*cf.* tableau 5.1) qui encadrent donc celle de NA0. Nous faisons ici l'hypothèse que l'état de fragmentation des clusters dans les échantillons de référence NA0 est semblable à ceux des électrodes NA2 et NA3.

Pour estimer par méthode inverse la conductivité de la phase NMC, les volumes FIB/SEM des électrodes NA2 et NA3 ont donc été «amputés» numériquement de leur phase de PVdF/CB pour simuler une microstructure de type NA0 (un exemple est donné en figure 7.1). Les simulations FFT sont donc menées sur une microstructure bi-phasée de NMC (conducteur) et de porosité (isolant). La conductivité expérimentale est mesurée expérimentalement à 0,00136Sm<sup>-1</sup> (*cf.* tableau 7.1). Nous avons donc réalisé plusieurs simulations en faisant varier la conductivité de la phase de NMC sur les volumes type NA0 jusqu'à obtenir une conductivité effective numérique égale à l'expérimentale pour chacun des deux volume. Nous avons ainsi obtenu pour NA2 et NA3 des conductivités de la phase de NMC égales respectivement à 0,00417Sm<sup>-1</sup> et 0,00680Sm<sup>-1</sup>. La différence entre ces deux valeurs est explicable par la différence entre les fractions volumiques. NA3 a une fraction volumique de NMC plus faible que NA2, il faut donc logiquement que la conductivité du NMC y soit plus forte que pour NA2 afin d'obtenir la même conductivité effective. De plus, ces valeurs sont sensées encadrer celle pour NA0 si l'on se réfère encore à la logique des fractions volumiques de NMC. Une estimation peut ainsi être réalisée via une simple interpolation linéaire et donne une conductivité de la phase de NMC à 0,0057Sm<sup>-1</sup>

pour NA0 avec ses 65% volumiques de NMC.

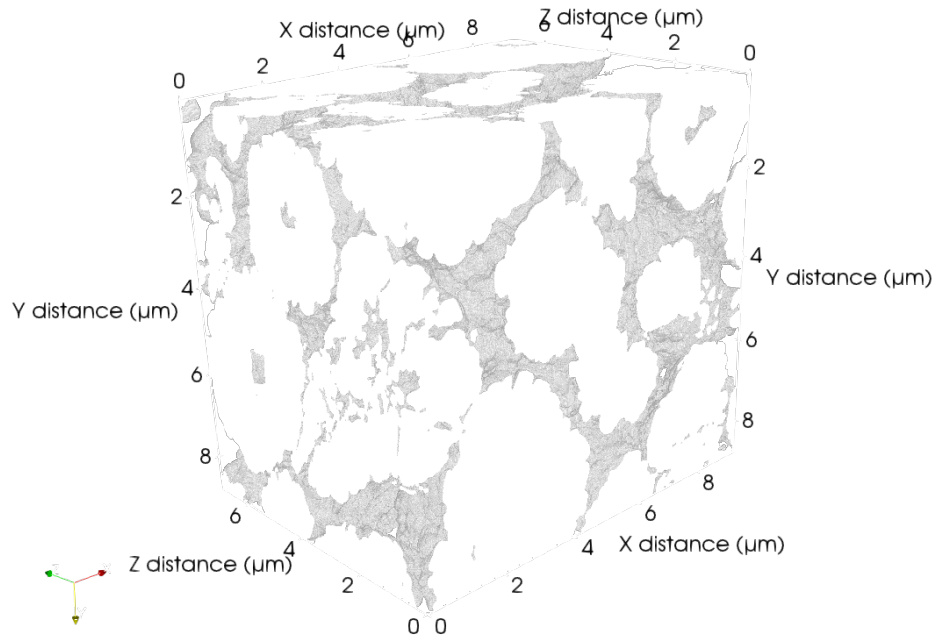


FIGURE 7.1 – Exemple de volume utilisé pour imiter NA0, le NMC est en blanc et la porosité transparente (volume provenant de l'électrode NA2 après élimination de la phase de CB/PVdF).

La figure 7.2 montre des coupes 2D prises dans différentes directions (parallèle ou perpendiculaire à la différence de potentiel imposée) illustrant la présence de zones de constriction dans le champ de densité de courant pour le volume issu de NA2. Il apparaît clairement que les surfaces de contact étroites entre clusters de NMC ou que la fracturation de ces clusters conduit à localiser et densifier de manière importante le flux de courant qui peut atteindre les  $0,01\text{Am}^{-2}$ . La figure 7.3 nous montre la distribution des densités de courant au travers de la phase de NMC pour les deux volumes de simulation. Ces distributions ont été déterminées en calculant la norme du vecteur densité de courant en chaque point de la phase de NMC (résultant en une cartographie 3D du champ de densité de courant) dans un premier temps pour ensuite en déduire les distributions. Il est intéressant de noter que la grande majorité du flux de courant concerne les valeurs basses ce qui est cohérent avec l'échelle de couleur de la figure 7.2. La distribution est décalée vers les densités de courant plus importantes pour le volume de NA3 qui contient moins de NMC. De fait, 5% de la phase volumique de NMC voit plus de  $0,004\text{Am}^{-2}$  pour NA2 contre  $0,005\text{Am}^{-2}$  pour NA3. De plus, une densité de courant de  $0,01\text{Am}^{-2}$  (ou supérieure) est portée par 1,27% de la phase de NMC pour NA3 contre 0,4% pour NA2. Ce décalage provient des différences de conductivité pour la phase de NMC dans les deux volumes.

La conductivité de la phase de NMC que nous venons de calculer est assez fondamentalement différente (de deux ordres de grandeur inférieure) par rapport à celle mesurée expérimentalement par BDS pour un cluster de NMC ( $0,480\text{Sm}^{-1}$ ) (*cf.* tableau 7.1). Il est cependant très

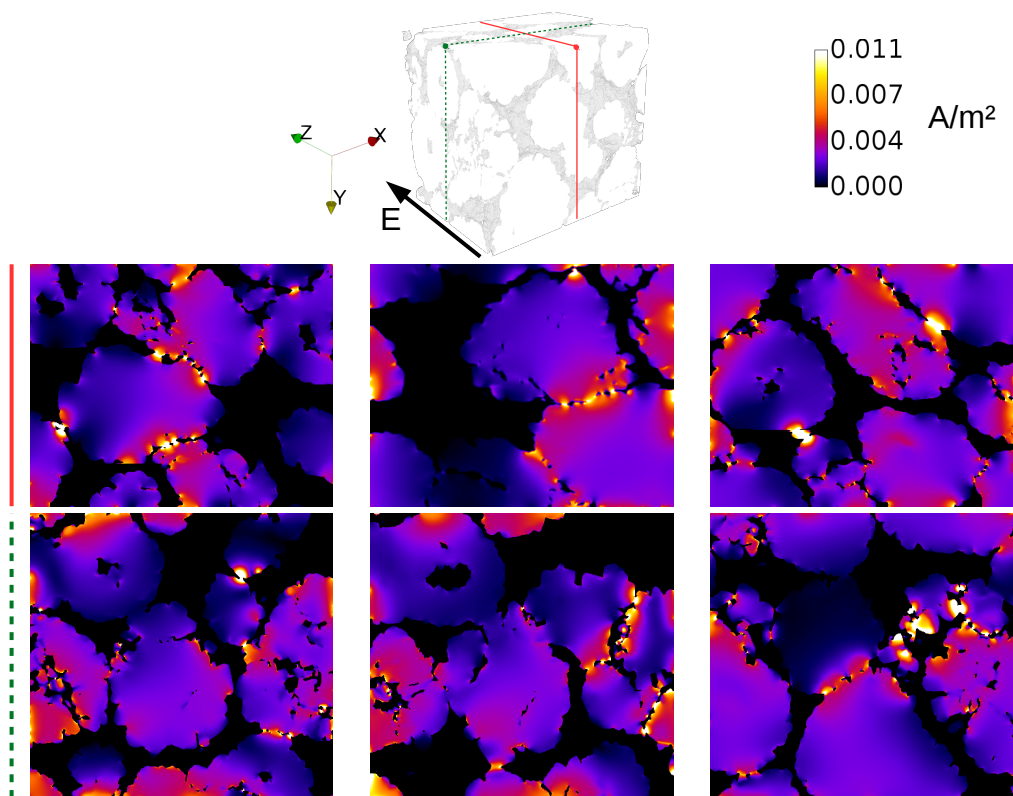


FIGURE 7.2 – Représentation 2D du champ de densité de courant à partir de tranches différentes prises dans le volume de simulation issu de NA2 avec la microstructure 3D associée. Les lignes de couleur indiquent la direction des tranches dans le volume 3D. Celles-ci sont prises à différentes profondeurs dans le volume, une sur le devant, une au milieu et la dernière vers l'arrière.

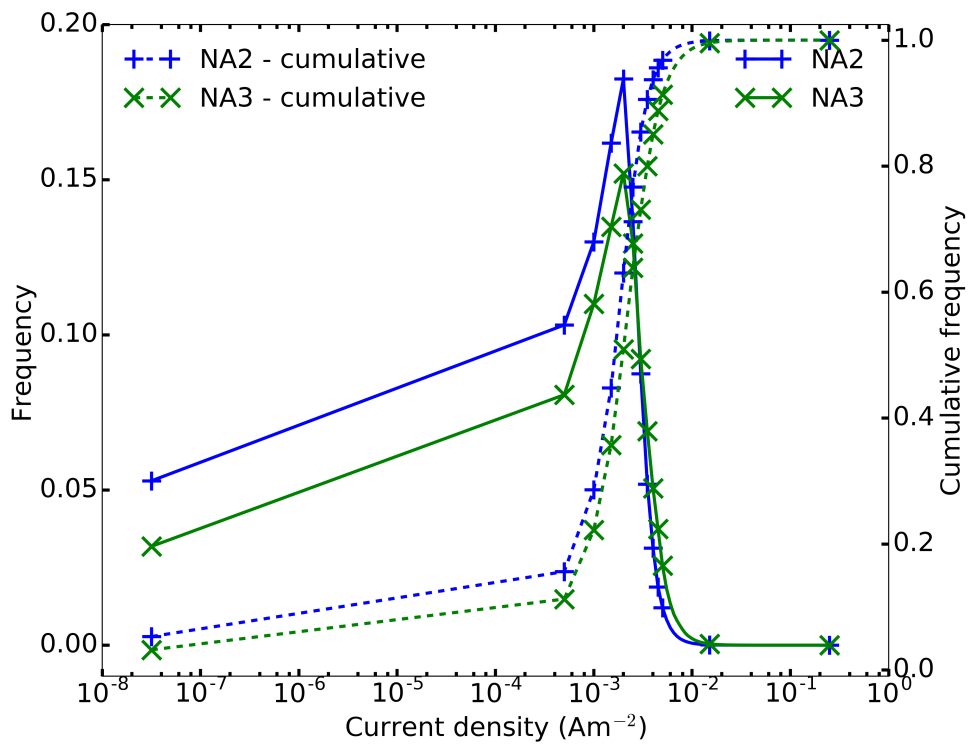


FIGURE 7.3 – Distribution des densités de courant pour les volumes de simulation issus de NA2 et NA3.



intéressant de noter que la conductivité déterminée numériquement considère la phase de NMC comme une microstructure continue et donc «homogénéisée» (*i.e.* intégrant les résistances de contacts entre les clusters comme décrit plus en détail dans le paragraphe suivant). Une telle conductivité à  $0,0057\text{Sm}^{-1}$  est donc due à cette homogénéisation et aux propriétés géométriques telles que l'intraconnectivité, la fraction volumique et la tortuosité.

Cette différence notable entre numérique et expérimental peut s'expliquer par le fait que les deux grandeurs ne sont tout simplement pas comparables en tant que telles. En effet, entre chaque cluster de NMC se trouve des zones de contact. Certaines sont très petites par rapport à la taille des clusters et peuvent conduire à un effet de constriction aussi appelé effet «goulot». Mais surtout, ces contacts sont la source de discontinuités à l'échelle nanométrique (espaces isolants d'air, électrolyte, etc) qui créent une barrière d'énergie au transfert des électrons d'un cluster à l'autre. De plus, la structure de surface des clusters peut aussi contribuer à créer une résistance de contact entre clusters si, par exemple, la couche de surface n'a pas exactement la même composition que le «corps» du cluster [BAD 02]. Toutes ces informations ne sont pas accessibles via les images FIB/SEM du fait de la résolution et de la nature des données recueillies. Il n'est donc pas déraisonnable de penser que la conductivité de NMC calculée numériquement n'est pas celle d'un seul cluster mais celle du squelette de NMC incluant les différentes résistances de contact entre les clusters qui le composent. Pour résumer, il convient de considérer cette identification comme permettant d'obtenir une valeur «pragmatique» équivalent au réseau de NMC homogénéisé, *i.e.* incluant les résistances de contact.

Les effets de la variation de surface de contact sur la concentration en densité de courant ainsi que sur la conductivité effective ont toutefois été étudiés en diminuant (érosion) ou en augmentant (dilatation) les fractions volumiques de NMC. Ces modifications sont isotropiques à partir de la microstructure réelle avec une portée de 1 voxel («ero1», «dil1») ou 2 voxels («ero2», «dil2»). Les nouvelles fractions volumiques de phase NMC obtenues après ces étapes sont reportées dans le tableau 7.2 avec celles des volumes initiaux. De telles modifications sont supposées avoir un impact sur les propriétés de conduction du volume. Et ce, non seulement à cause de la modification des fractions volumiques de NMC, mais aussi dû au fait que les changements dans les surfaces de contact vont affecter les concentrations en densité de courant en fonction de l'élargissement, ou du rétrécissement, des interfaces de contact ou autres zones de constriction. La première hypothèse est que la dilatation va causer un accroissement des surfaces de contact et donc une diminution des points de concentration. *A contrario*, l'érosion va résulter en une réduction des interfaces de contact et donc en une augmentation des zones de constriction du flux. Un effet opposé est aussi attendu sur l'intraconnectivité de la phase de NMC (augmentation avec la dilatation et diminution avec l'érosion). En ce qui concerne la conductivité effective, une expansion est synonyme d'un élargissement des chemins de conduction (moins de constriction et possiblement moins de tortuosité) et l'on s'attend donc à une augmentation de la conductivité effective. En suivant le même raisonnement, une érosion est supposée réduire la conductivité effective.

TABLE 7.2 – Résultats des simulations de la conductivité effective d’empilements virtuels de clusters NMC issus des volumes FIB/SEM NA2 et NA3, dont la phase CB/PVdF a été retirée, et dont la fraction volumique en NMC a été augmentée ou diminuée par érosion / dilatation.

Volume de simulation	Fraction volumique de NMC	$\sigma_{eff}$ conductivité effective* ( $\times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ )	Intraconnectivité (%)	Tortuosité géométrique	Tortuosité électrique**
dil2	73,8	1,67	100	1,03	1,36
dil1	72,2	1,51	100	1,04	1,41
issu de NA2	70,5	1,36	100	1,06	1,47
ero1	68,7	1,25	100	1,06	1,51
ero2	66,9	1,41	99,7	1,07	1,56
dil2	64,8	1,69	99,7	1,04	1,62
dil1	62,9	1,5	99,7	1,04	1,69
issu de NA3	61	1,36	99,7	1,04	1,75
ero1	59,1	1,20	99,5	1,05	1,84
ero2	57,2	1,04	99,6	1,05	1,94

\* Calculée en considérant une conductivité de la phase de NMC de  $0,00417\text{Sm}^{-1}$  pour NA2 et de  $0,0068\text{Sm}^{-1}$  pour NA3.

\*\* Calculée avec l’équation 7.1.

La conductivité effective a ainsi été calculée pour tous les volumes modifiés avec une conductivité de la phase de NMC de  $0,00417\text{Sm}^{-1}$  pour NA2 et de  $0,0068\text{Sm}^{-1}$  pour NA3, les résultats de ces simulations sont reportés dans le tableau 7.2. En comparant ces valeurs à la conductivité effective des volumes originaux ( $0,00136\text{Sm}^{-1}$ ), on peut constater de manière prévisible une augmentation avec les dilatations et une réduction avec les érosions. De plus, l’écart entre les conductivités effectives peut être calculé à environ 10% et 20% pour des variations respectives de 1 et 2 voxels. Cependant, la valeur calculée de conductivité de la phase de NMC reste très éloignée de celle mesurée expérimentalement à  $0,48\text{Sm}^{-1}$ . Dans le cadre d’une électrode poreuse macroscopique, la conductivité effective électronique ( $\sigma_{eff}$ ) est parfois approximée par une fonction du ratio entre fraction volumique et tortuosité des différentes phases conductrices [INO 17, TJA 18] selon la formule suivante.

$$\sigma_{eff} = \sum \sigma_i \frac{\varepsilon_i}{\tau_i^2} \quad (7.1)$$

Où  $\sigma_i$  est la conductivité brute de la phase  $i$ ,  $\varepsilon_i$  sa fraction volumique et  $\tau_i$  sa tortuosité. Le tableau 7.2 compare les tortuosités géométrique et électrique moyennes de chaque volume. La tortuosité a bien tendance à décroître avec les dilatations et à croître avec les érosions. Cette tendance est observée pour les deux types de tortuosité. La tortuosité électrique est cependant bien plus importante et augmente bien plus significativement que la géométrique avec la diminution de fraction volumique de NMC. En comparaison, la tortuosité géométrique reste quasi constante. Néanmoins, si l’on considère la conductivité du NMC à l’échelle du cluster mesurée expérimentalement ( $0,48\text{Sm}^{-1}$ ) et en prenant une fraction volumique  $\varepsilon_{NMC}$  de 65% pour une

conductivité effective  $\sigma_{eff}$  de  $0,00136\text{Sm}^{-1}$ , le calcul donne une tortuosité de 15. Cette valeur est environ 10 fois plus importante que celles obtenues depuis les simulations FFT. Cela confirme que les simulations électriques ne sont pas capables de prédire la conductivité effective à partir de conductivité brute de phase et vice-versa si aucune physique fine du mécanisme de transfert électronique aux interfaces n'est prise en compte. Afin d'être prédictif, il faut donc considérer dans les simulations électriques FFT une conductivité de phase homogénéisée comme celle qui a été calculée ici [CAD 19].

### 7.1.2 Cas des électrodes NAX et NAXb

Une fois la conductivité homogénéisée du squelette de NMC déterminée, comme dans la sous-section précédente, il est possible de passer à des calculs utilisant les volumes FIB/SEM dans leur intégralité. En utilisant une conductivité de  $350\text{Sm}^{-1}$  issue de la littérature [ZHE 12] pour la phase de PVdF/CB, on peut simuler la conductivité effective des volumes. On a vu chapitre 6 que la conductivité de la phase de PVdF/CB trouvée par calcul inverse sur des microstructures d'électrodes réelles correspondait à celle mesurée expérimentalement dans [ZHE 12]. On peut donc supposer que pour les électrodes NAX et NAXb il en sera de même. Comme le ratio PVdF sur CB est ici différent de celui du chapitre 6 (1:1 contre 5:3 dans le chapitre 6), la valeur de conductivité a été ajustée selon les mesures expérimentales dans [ZHE 12].

Afin de raccourcir les temps de calcul pour les électrodes NAX et NAXb, les simulations FFT ont été réalisées sur des volumes dont la résolution a été dégradée («rescale»). En pratique, cette étape de «rescale» se fait sur les volumes segmentés et consiste à rassembler un cube de  $2 \times 2 \times 2$  voxels en un seul avec une valeur moyenne. Pour ce faire, chaque phase est prise séparément puis seuillée en faisant attention à conserver le plus possible la fraction volumique du volume initial. Enfin, toutes les phases sont réassemblées en vérifiant que les contacts entre elles sont toujours présents. Cela permet de diminuer considérablement le nombre de voxels à prendre en compte et accélère donc grandement les calculs. Par exemple, pour le volume NA7b, la fraction volumique de PVdF/CB varie de 7,92% (non rescale) à 7,97% (rescale) et la conductivité effective de  $0,98\text{Sm}^{-1}$  à  $1,1\text{Sm}^{-1}$  respectivement avec des temps de calculs de 41,07h (14 cœurs de calcul) à 14,09h (4 cœurs de calcul) respectivement. On a donc une amélioration très significative des temps de calculs pour une erreur relative qui reste raisonnable (12,54%) qui résulte en partie du fait que la fraction volumique ne peut malheureusement pas être respectée totalement du fait du caractère discret des volumes et du seuillage. Certains éléments très fins comme des filaments de CB/PVdF épais de quelques voxels peuvent aussi éventuellement être artificiellement rompus lors du process.

Les résultats des simulations sont rassemblés dans le tableau 7.3 avec les mesures expérimentales. Les valeurs effectives expérimentales proviennent de la thèse [AGR 20]. Certaines interprétations des courbes de BDS ont posé quelques difficultés d'où les plages de valeurs renseignées. Les électrodes NA3 et NA7 montrent une conductivité effective par FFT plus faible d'un facteur environ 2 par rapport à l'expérimental. Cela n'est guère étonnant étant donné que les simulations FFT ne peuvent pas prendre en compte le shuntage des clusters de NMC au travers de leurs seuls grains unitaires comme décrit au chapitre 5. Le cas de NA2 est légèrement différent puisque les conductivités effective numérique et expérimentale sont semblables et même supérieure pour la FFT. Cela peut être venir du fait que le volume NA2 présente

la plus faible porosité et tortuosité du CB/PVdF, pour des fractions de CB/PVdF équivalentes à NA3 et NA7, conjointement avec son faible état de fragmentation du NMC et la percolation partielle du liant conducteur. De plus, par rapport aux données fabricant NA2 est la seule électrode (par rapport à NA3 et NA7) à sur estimer le NMC et sous estimer la porosité ce qui peut conduire la FFT à surestimer la conductivité effective. En ce qui concerne les électrodes de la série NAXb, NA7b montre une concordance entre FFT et expérimental ce qui est cohérent avec le fait que le réseau percolé de CB/PVdF prenne en charge la majorité de la transmission du courant. NA2b montre cependant une conductivité par FFT supérieure à l'intervalle expérimental ce qui pourrait s'expliquer par une imprécision de la mesure expérimentale et le fait que le volume FIB/SEM de NA2b présente plus de CB/PVdF par rapport à ce qui est attendu en comparant les données fabricant de NA2b et NA7b ajouté à la plus faible tortuosité géométrique du CB/PVdF dans NA2b.

TABLE 7.3 – Estimation de la conductivité effective par FFT des volumes FIB/SEM. Les conductivités des phases de NMC et de PVdF/CB sont respectivement prises égales à  $0.0057\text{Sm}^{-1}$  et  $350\text{Sm}^{-1}$ . L'état de percolation de la phase de PVdF/CB du volume de simulation est également renseigné ainsi que son intraconnectivité et la conductivité effective expérimentale.

Nom	Conductivité effective simulée ( $\text{Sm}^{-1}$ )	État de percolation du PVdF/CB (simulation)	Intraconnectivité du CB/PVdF	Conductivité effective expérimentale ( $\text{Sm}^{-1}$ )
NA2	0,0426	extrêmement faible	71,4	0,03 - 0,035
NA3	0,0279	néant	30,7	0,0412
NA7	0,171	très faible	62,7	0,036 - 0,06
NA2b	1,01	franche	97,3	0,54 - 0,74
NA7b	1,1	franche	95,1	0,595 - 1,15

### 7.1.3 Cas des électrodes à morphologies modifiées numériquement

L'estimation de leur conductivité électronique effective n'est pas la seule chose permise par les volumes FIB/SEM. En effet, à partir du moment où ceux-ci sont segmentés, il est possible d'en modifier numériquement la microstructure afin d'explorer l'impact de ces changements sur les propriétés effectives. Il est ainsi possible d'agir sur les phases de NMC et de PVdF/CB pour changer leur fraction volumique (et par extension leur percolation et la phase de porosité par complémentarité). Les modifications porteront sur la phase de PVdF/CB et permettront par exemple de voir les effets du seuil de percolation sur la conductivité effective.

Les modifications de morphologie ont été réalisées simplement par des opérations d'érosion et dilatation. Le plus simple est d'augmenter la fraction volumique de PVdF/CB par dilatation (isotrope). Pour ce faire, la phase est extraite du volume et dilatée sur différentes distances (1 voxel, 2 voxels, 3 voxels...). Enfin, le résultat de la dilatation est fusionné avec la phase de NMC sans modifier cette dernière. Cela permet d'obtenir différentes microstructures imitant une électrode avec le même chargement en matériau actif mais avec une fraction volumique de PVdF/CB virtuellement augmentée. Les compositions massiques ne seront pas mentionnées

dans ce chapitre mais sont rassemblées dans l'annexe B pour le lecteur intéressé.

La diminution de fraction volumique de PVdF/CB est cependant plus complexe à mettre en place puisqu'une simple érosion de la phase de PVdF/CB fait automatiquement perdre les contacts avec la phase de NMC, si celle-ci n'est pas dilatée en complément. La solution utilisée consiste en une érosion de la phase de CB/PVdF au niveau des contacts avec la porosité. En pratique cela revient, dans un premier temps, à identifier les interfaces entre le PVdF/CB et la porosité par dilatation (1 voxel) de la porosité et opération booléenne («et» logique) du résultat avec la phase de PVdF/CB. Ainsi, on obtient la surface de PVdF/CB en contact avec la porosité. Il suffit ensuite de la soustraire pour obtenir une première étape d'érosion de la phase de PVdF/CB. Cette érosion peut être plus marquée si les interfaces sont dilatées avant d'opérer la soustraction. Cette méthode permet ainsi d'obtenir des volumes imitant des électrodes avec une fraction volumique de PVdF/CB inférieure. De manière naturelle, les plus petites interfaces de contact entre NMC et CB/PVdF sont les premières à disparaître comme on peut le constater sur la figure 7.4 qui illustre un exemple d'application de la modification de la phase de CB/PVdF. Ces méthodes de modification ont cependant la particularité d'agir aussi sur la porosité interne au CB/PVdF en la comblant dans le cas d'une dilatation et en l'élargissant dans le cas d'une érosion. Cela altère donc une caractéristique morphologique de cette phase observée dans les électrodes réelles et capturée dans les volumes FIB/SEM. Cependant, conserver la porosité interne du CB/PVdF (qui est une partie de la porosité confinée par cette phase) demanderait plus d'efforts, voir la génération complète d'une nouvelle phase de CB/PVdF, ce qui n'est pas l'objet ici. En effet, les variations que cela induit n'influent pas énormément sur les propriétés effectives électroniques calculées par FFT comme le montre l'exemple de NA3 dont la segmentation n'a pas conservé cette porosité interne au CB/PVdF.

Les résultats des simulations issues de ces modifications sont visibles figure 7.5 où sont tracées les conductivités effectives calculées en fonction de la fraction volumique en CB/PVdF. On peut observer à partir de cette figure que, au global, NA7 et NA7b semblent être les volumes avec les meilleures conductivités électroniques à même fraction volumique de CB/PVdF une fois le seuil de percolation franchi, idem en comparant les volumes des séries NAX et NAXb entre elles. Les volumes NA2 et NA3 ont des performances semblables lorsque l'on ne considère que la conduction des électrons. Pour NA2b et NA7b, alors que leurs conductivités effectives sont semblables pour les volumes initiaux, elles divergent avec l'augmentation de la fraction volumique de CB/PVdF. Ceci est sans doute dû à une distribution des agglomérats «secondaires» (petits non percolés) différents et au calandrage supérieur de NA7b qui favorise la création de ponts de PVdF/CB entre clusters de NMC en réduisant la distance ( $\sim$ porosité) entre eux. Les couples NA2/NA2b et NA7/NA7b diffèrent en théorie seulement par la quantité de phase de CB/PVdF introduite dans l'électrode, leur courbe devraient donc se superposer et avoir des évolutions similaires. C'est en effet ce qui est observé avec une assez bonne concordance. Enfin, les résultats issus des diminutions de fraction volumique de CB/PVdF par érosion (*cf.* figure 7.5 en bas à droite) montrent une bonne concordance avec les résultats provenant de NA7 mais divergent par rapport à NA2. Cela valide partiellement la technique puisqu'il semblerait que la variation de conductivité effective reste exempte de variation brutale (à l'instar de NA7), et ce même pour les basses fractions volumiques de CB/PVdF sous le seuil de percolation. Aucune percolation n'est cependant constatée géométriquement sur les volumes les plus érodés dont la phase de CB/PVdF n'est clairement pas percolée (intraconnectivité sous les 30% et confirmation par inspection vi-

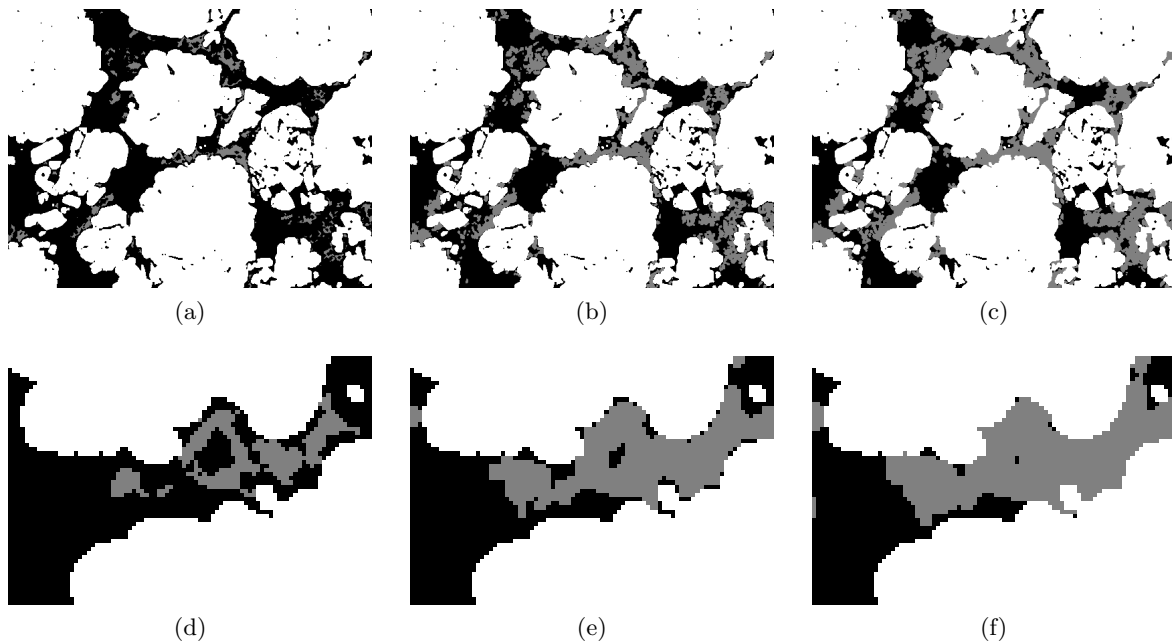


FIGURE 7.4 – Exemple de modification de la fraction volumique de PVdF/CB dans les volumes FIB/SEM, le blanc représente la phase de NMC, le noir la porosité et le gris le CB/PVdF. (a) érosion du CB/PVdF les contacts avec le NMC sont gardés, (b) microstructure initiale et (c) dilatation du CB/PVdF. Les figures (d), (e) et (f) correspondent respectivement à des zooms des figures (a), (b) et (c) illustrant la disparition / conservation des interfaces par les processus de modification de la phase de CB/PVdF. Les images proviennent des modifications du volume NA2b : (a) et (d) après érosion (2,7% de CB/PVdF) ; (b) et (e) volume initial (8,2% de CB/PVdF) et (c) et (f) après dilatation (11,2% de CB/PVdF).

suelle). On ne voit pas de saut franc de percolation mais les ordres de grandeur sont néanmoins bons. Dans tous les cas, le seuil de percolation du CB/PVdF semble se situer autour des 5-6% de fraction volumique. Le fait d’avoir une deuxième phase moins conductrice et percolée (le NMC) masque un peu ce seuil en «lissant» l’augmentation de conductivité effective. Les volumes NA2 et NA3 montrent toutefois une augmentation franche de leur conductivité effective autour de 6% de fraction volumique de CB/PVdF illustrant bien par là l’existence d’un seuil de percolation pour cette phase. De plus, il est visuellement constaté dans les volumes FIB/SEM une meilleure percolation (partielle, *cf.* sous section 7.1.2) pour NA7 que pour NA2 et donc que pour NA3 qui n’est pas du tout percolée. Cette différence, qui n’est peut-être due qu’à une variation statistique provenant de la taille de volume, explique les différences de conductivité effectives, surtout dans les cas de NA2 et NA7 où les paramètres du CB/PVdF (intraconnectivité, fraction volumique et tortuosité moyenne) sont similaires. L’intraconnectivité est même plus importante pour NA2 que pour NA7 ce qui peut apparaître contradictoire avec ce qui vient d’être dit sur la percolation de la phase de CB/PVdF dans ces volumes. Cependant, il faut bien comprendre que la notion d’intraconnectivité n’a pas de dimension directionnelle alors que la percolation si, surtout pour des valeurs «intermédiaires» comme pour NA2 et NA7 où le seuil de percolation est proche. Il est ainsi constaté, pour reprendre la sous section 7.1.2 et la figure 5.8, une percolation plus ou moins importante en *z* (direction de simulation) pour NA2 et NA7 mais pas forcément dans les autres directions. Ces différents degrés de percolation de la phase de CB/PVdF, conjointement à la présence de NMC, contribuent à changer le caractère abrupt du passage du seuil de percolation pour les électrodes NA2, NA3 et NA7. Plus la microstructure est initialement percolée, plus le saut de conductivité sera lissé du fait de la présence de chemins de conduction efficaces (*i.e.* de «larges» canaux de CB/PVdF) ce qui est effectivement visuellement observé dans les volumes.

Une comparaison des cartes de densité de courant figure 7.6 pour un état non percolé (NA3) et un autre percolé (NA7b) montre une répartition plus étalée dans le NMC ainsi qu’une distribution plus répartie vers les grandes valeurs dans le CB/PVDF pour NA7b par rapport à NA3, ce qui indique bien que la courant utilise plus le CB/PVDF dans une microstructure percolée par rapport à une où le CB/PVDF ne percole pas. De plus, les illustrations sur des coupes des cartes de densité de courant également visibles figure 7.6 font ressortir que le NMC est globalement moins sollicité pour NA7b et que la phase de CB/PVDF transmet de plus hautes densités de courant. Il est également possible de constater que, tant pour NA3 que pour NA7b, là où le CB/PVDF ne contribue pas (ou peu) à la conduction, le NMC est plus sollicité avec de plus hautes densités de courant. Et, à l’inverse, si le CB/PVDF est très sollicité, alors, le NMC ne voit passer que de très faibles densités de courant.

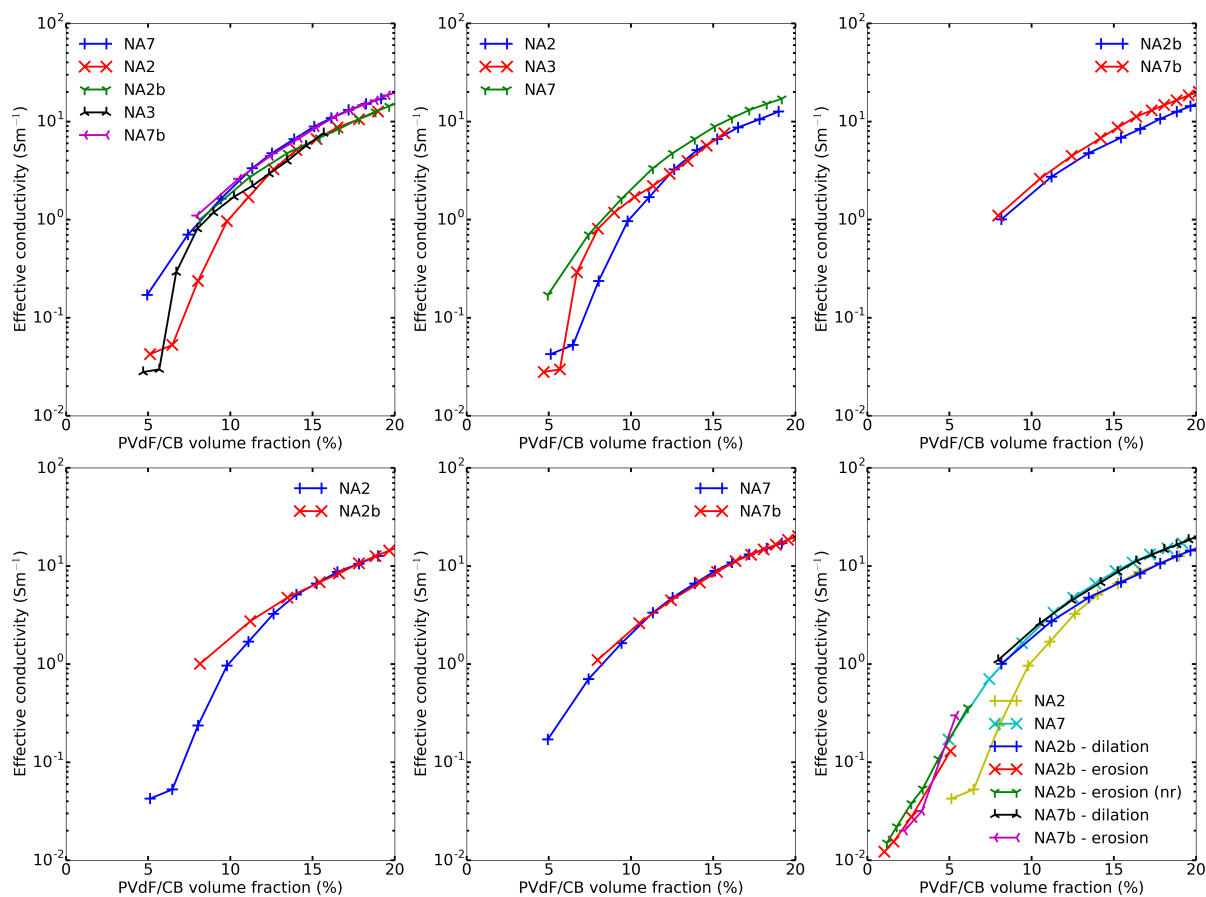


FIGURE 7.5 – Évolution de la conductivité effective des volumes FIB/SEM en fonction des modifications apportées sur la fraction volumique de PVdF/CB. Si rien n'est précisé la modification se fait par dilatation de la phase (augmentation de la fraction volumique). Une érosion correspond à une diminution de la fraction volumique, (nr) signifie que la modification et la simulation ont été conduites sur un volume non rescale (échelle initiale). De gauche à droite et de haut en bas : tous les volumes ; les volumes de la série NAX ; les volumes de la série NAXb ; comparaison entre NA2 et NA2b ; comparaison entre NA7 et NA7b et résultats des érosions comparés aux dilatations. À chaque fois le premier point de la courbe de dilatation correspond au volume initial non modifié.



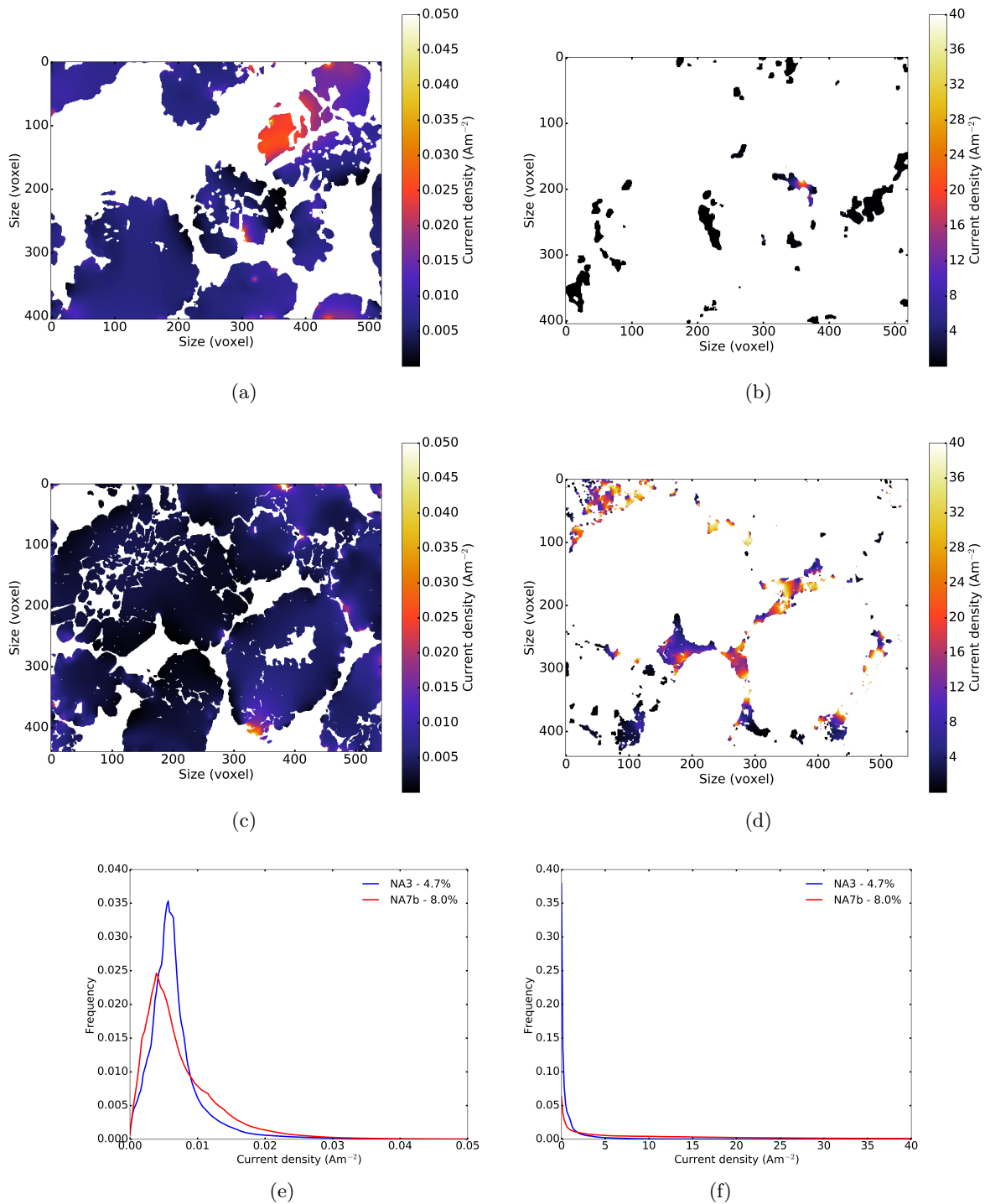


FIGURE 7.6 – Illustration des différences de densité de courant entre un volume non percolé (NA3) et un volume percolé (NA7b). (a) et (b) Coupes du champ de densité de courant respectivement dans le NMC et le CB/PVdF prises au même endroit dans l'électrode NA3. (c) et (d) Même chose que pour (a) et (b) dans NA7b, (c) NMC et (d) CB/PVdF. (e) Comparaison des histogrammes de densité de courant dans le NMC pour NA3 et NA7b. (f) Comparaison des histogrammes de densité de courant dans le CB/PVdF pour NA3 et NA7b. Les histogrammes sont zoomés sur la fenêtre de variation principale de la population.

### 7.1.4 Comparaison avec des modèles analytiques

En suivant ce qui a été fait au chapitre 6, il est possible de comparer les résultats de simulation avec des estimations analytiques comme les bornes de Voigt et Reuss où le modèle autocohérent (Self-Consistent (SC) model en anglais) qui sont compatibles avec une microstructure triphasée contrairement aux bornes de Hashin-Shtrikman aussi utilisées dans le chapitre 6. Les résultats des calculs pour chaque électrode sont rassemblés dans le tableau 7.4 et une simulation de l'évolution de la conductivité effective avec la fraction volumique de CB/PVdF à partir des équations analytiques est visible figure 7.7 pour une fraction volumique de NMC fixée à 67,5%.

Si l'on compare les valeurs obtenues dans le tableau 7.4 avec les résultats des calculs FFT, on peut voir que les bornes de Voigt et Reuss sont vraiment larges et ne permettent pas de donner de bonnes indications. De plus, les valeurs résultant du modèle autocohérent (qui est exact pour une microstructure aléatoire type bruit blanc) diffèrent par au moins un ordre de grandeur (NA2) et jusqu'à quatre ordres de grandeur (NA2b et NA7b). La figure 7.7 nous livre également le même message quand on voit la divergence entre les valeurs des simulations FFT et celles du modèle SC. On peut donc conclure, à l'aune de ce qui a été dit chapitre 6, que pour des microstructures multiphasées aussi complexes que celles capturées par FIB/SEM ce type d'outils analytiques assez simples n'est pas suffisant pour capturer correctement le comportement effectif, ce qui impose le recours à des méthodes de simulation numérique comme celle qui est développée ici.

TABLE 7.4 – Résultats des modèles analytiques (modèle autocohérent et bornes de Voigt et Reuss) pour les électrodes simulées par FFT et comparaison avec les résultats de simulation.

Nom	Modèle autocohérent ( $\times 10^3 \text{Sm}^{-1}$ )	Voigt ( $\text{Sm}^{-1}$ )	Reuss ( $\text{Sm}^{-1}$ )	conductivité effective simulée (FFT, $\text{Sm}^{-1}$ )
NA2	4,19	16,80	0	0,0426
NA3	3,21	16,45	0	0,0279
NA7	4,10	17,47	0	0,171
NA2b	4,12	29,05	0	1,01
NA7b	5,25	27,65	0	1,1

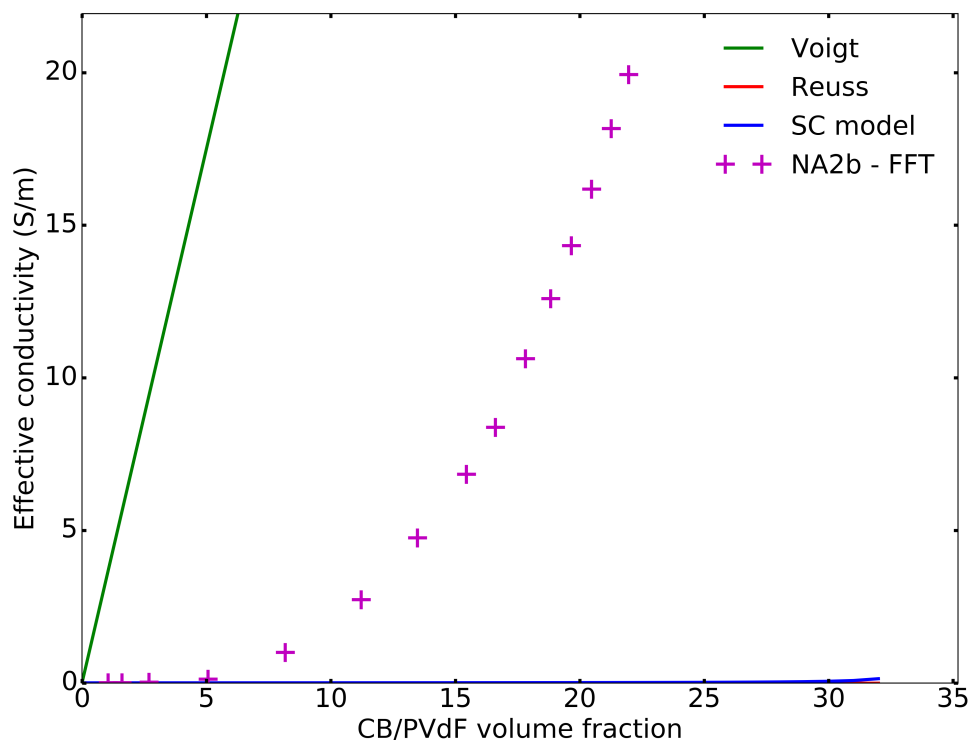


FIGURE 7.7 – Évolution des estimations analytiques (Voigt, Reuss, autocohérent) avec la fraction volumique de CB/PVdF. La fraction volumique de NMC est fixé à 67,5%. La fraction volumique de NMC pour NA2b est à 68,6

## 7.2 Simulation de la conductivité ionique effective

On peut également envisager d'utiliser les volumes FIB/SEM et les calculs FFT pour réaliser des simulations sur la conductivité ionique. Pour cela, les conductivités des phases de NMC et de CB/PVdF sont considérées nulles et la conductivité de la phase de porosité (électrolyte) est fixée à  $1\text{Sm}^{-1}$  [PAN 17] comme estimation de l'ordre de grandeur de conductivité de l'électrolyte. Dans cette partie, les résultats se concentrent sur une estimation de la conductivité effective des volumes FIB/SEM et son évolution causée par l'augmentation de la fraction volumique de CB/PVdF, qui entraîne par effet miroir une diminution de la fraction volumique de porosité. On s'intéressera section 7.4 à comparer les évolutions antagonistes des conductivités ionique et électronique.

### 7.2.1 Cas des électrodes NAX et NAXb

Les résultats des estimations pour les volumes FIB/SEM non modifiés sont présentés dans le tableau 7.5 avec la tortuosité géométrique et la fraction volumique de la phase de porosité. Y sont également rassemblées la tortuosité ionique et la conductivité effective ionique telles que calculées avec la loi de Bruggeman (*cf.* équation 7.1) à partir des valeurs géométriques ou des simulations FFT. Les variations des conductivités ioniques estimées par FFT et calculées avec Bruggeman

sont aussi tracées en fonction de la porosité sur la figure 7.8. Il a été mesuré expérimentalement [AGR 20] une conductivité effective ionique très proche de celle estimée par FFT pour NA2, ce qui indiquerait que les éléments choisis<sup>1</sup> pour les calculs FFT sont assez représentatifs pour capturer le comportement global. Aucune autre mesure expérimentale n'est cependant disponible pour comparaison et les conductivités effectives ioniques des électrodes NA2b et NA7b n'ont malheureusement pas pu être mesurées car masquées par la trop grande conductivité électronique effective. Il convient donc de nuancer ce propos qui mériterait de plus amples vérifications, mais on voit bien ici l'intérêt d'estimer numériquement ces grandeurs pour contourner certaines limitations expérimentales. On peut également ajouter à titre de comparaison que dans [SEI 15] pour des électrodes de NMC<sub>111</sub> (composition massique en NMC/CB/PVdF de 91,2 :1,8 :7) la conductivité ionique est déterminée obéissant à une loi d'Archie (cf. équation 7.2 pour  $m=2,5$ ).

$$\sigma_{eff} = \sigma_{ion} \phi_{poro}^m \quad (7.2)$$

Avec  $\sigma_{eff}$  la conductivité effective,  $\sigma_{ion}$  la conductivité de l'électrolyte et  $\phi_{poro}$  la fraction volumique de porosité,  $m$  est un exposant déterminé par rapport aux valeurs expérimentales ou simulées. En comparant les valeurs issues de la FFT et des mesures FIB/SEM à une loi d'Archie, il en ressort un exposant  $m=2$ . Les valeurs de conductivité effective qui en découlent sont rassemblées dans le tableau 7.5 et tracées sur la figure 7.8. Une comparaison entre les valeurs de tortuosité géométrique (même moyenne) et ionique (Bruggeman) montre que ces dernières sont bien plus importantes et englobe donc autre chose qu'une simple participation de la géométrie. De plus, les valeurs de conductivités effectives déduites par la loi de Bruggeman à partir des valeurs mesurées sur les microstructures sont bien plus importantes (rapport entre 2,8 et 5,6) comme illustré figure 7.8. Le modèle analytique de Bruggeman ne parvient donc pas à prendre correctement en compte le comportement effectif des microstructures à cette échelle et l'on remarque que les valeurs élevées qui en découlent sont en cohérence avec ce qui peut être trouvé dans la littérature pour des extrapolations à partir de données géométriques. Cette figure 7.8 suggère également une variation linéaire de la conductivité ionique avec la porosité sur ce domaine. Une variation linéaire peut sembler en contradiction avec la formule de la loi d'Archie mais l'on se concentre ici sur un segment très court de porosité d'où la pseudo linéarité constatée qui ne sera pas conservée sur des intervalles plus importants.

On observe sur les coupes 2D des cartes de densité de courant de la figure 7.9 que les champs sont moins contraints pour NA2 et NA3 (a et b) que pour les autres ou les porosités confinées contraignent les densités de courant. L'histogramme figure 7.9f montre d'ailleurs plus de zones à très basses densités de courant pour NA7b que pour les autres électrodes. Cela pourrait correspondre à une présence plus importante de «zones mortes» (en noir sur la carte figure 7.9e), où la conductivité est empêchée par une trop grande constrictivité aux alentours, causées par un état de fragmentation du NMC plus sévère. Certaines zones similaires peuvent être constatées pour les autres volumes, et particulièrement NA7 et NA2b (respectivement c et d), au niveau de porosités closes ou de clusters de NMC très fragmentés. Ces «zones mortes» illustrent la présence de porosité micrométrique non utile car isolée du réseau principal par des zones de porosité confinée comme décrit dans le chapitre 5 et la section 5.2.2.2. La figure 7.10 montre la présence de ces «zones mortes» dans d'autres coupes prises au hasard dans le volume NA7b. Il est d'ailleurs possible d'y remarquer figure 7.10b que la présence de ces «zones mortes» est

1. conductivité de la phase électrolyte et équations de l'électrostatique

TABLE 7.5 – Comparaison entre les résultats des simulations FFT pour la conductivité ionique des volumes FIB/SEM et les tortuosités et conductivités effectives calculées en suivant la loi de Bruggeman. Sont également rappelés la tortuosité moyenne et la porosité mesurée sur les volumes.

Nom	Conductivité effective ionique* ( $\text{Sm}^{-1}$ )	Tortuosité géométrique moyenne (porosité)	Porosité (%)	Tortuosité ionique (Bruggeman)**	Conductivité effective (Bruggeman $\text{Sm}^{-1}$ )**	Conductivité effective (Archie $\text{Sm}^{-1}$ )***
NA2	0,061	1,06	24,7	2,0	0,22	0.060
NA3	0,11	1,05	34,4	1,8	0,31	0.117
NA7	0,076	1,04	25,9	1,9	0,24	0.066
NA2b	0,056	1,04	23,2	2,0	0,21	0.053
NA7b	0,032	1,05	19,8	2,5	0,18	0.038
NA2 (exp)	0,063	–	28	2,1	–	–

\* Issue des simulations FFT si rien de mentionné, mesurée expérimentalement si mentionné (exp).

\*\* Calculée uniquement à partir des données FFT et FIB/SEM ou expérimental, cf. équation 7.1.

\*\*\* Calculée à partir de la loi d'Archie pour un exposant  $m=2$  (moyenne issue des valeurs de FFT).

moins lorsqu'il y a plus de porosité micrométrique.

Les valeurs calculées ici, que ce soit avec la FFT ou les lois de Bruggeman et Archie, pourraient être compatibles avec la présence d'un seuil de percolation à 14% de porosité comme extrapolé dans [PAN 17] en partant de l'hypothèse qu'une plus grande densification du NMC fasse perdre la percolation de la phase de porosité micrométrique. La présence importante de «zones mortes» constatée dans le champ de densité de courant issu du volume NA7b (qui est le plus dense avec une porosité à 19,8%) paraît également cohérente avec la présence d'un seuil de percolation au moins pour la porosité micrométrique telle que définie dans le chapitre 5.

## 7.2.2 Cas des électrodes à morphologies modifiées numériquement

La modification des fractions volumiques de CB/PVdF dans les volumes FIB/SEM entraîne forcément un effet miroir sur la phase de porosité venant du fait que la phase de NMC est considérée comme inaltérable. Dans le cadre de l'impact de l'augmentation de la quantité de CB/PVdF considérée aussi; plus l'on va rajouter du liant conducteur, plus la porosité va se retrouver réduite et contrainte d'un point de vue géométrique. On s'attend donc, comme le veut la logique, à voir diminuer la conductivité effective ionique alors que la conductivité électronique va augmenter avec l'ajout de CB/PVdF. La partie sur la conductivité électronique a déjà été montrée un peu plus tôt partie 7.1.3, le lecteur peut s'y reporter pour plus de détail. On peut observer figure 7.11 l'évolution de la conductivité ionique pour chaque électrode avec les modifications virtuelles de la fraction volumique de CB/PVdF. Dans un premier temps, on remarque que l'électrode NA3 présente un décalage assez important par rapport aux autres. Sa conductivité ionique est plus importante pour le volume d'origine mais la perte de conductivité est plus importante avec la baisse de porosité. Cette différence pourrait s'expliquer par des imprécisions lors de la segmentation du volume qui ont conduit à des pertes de détails dans les

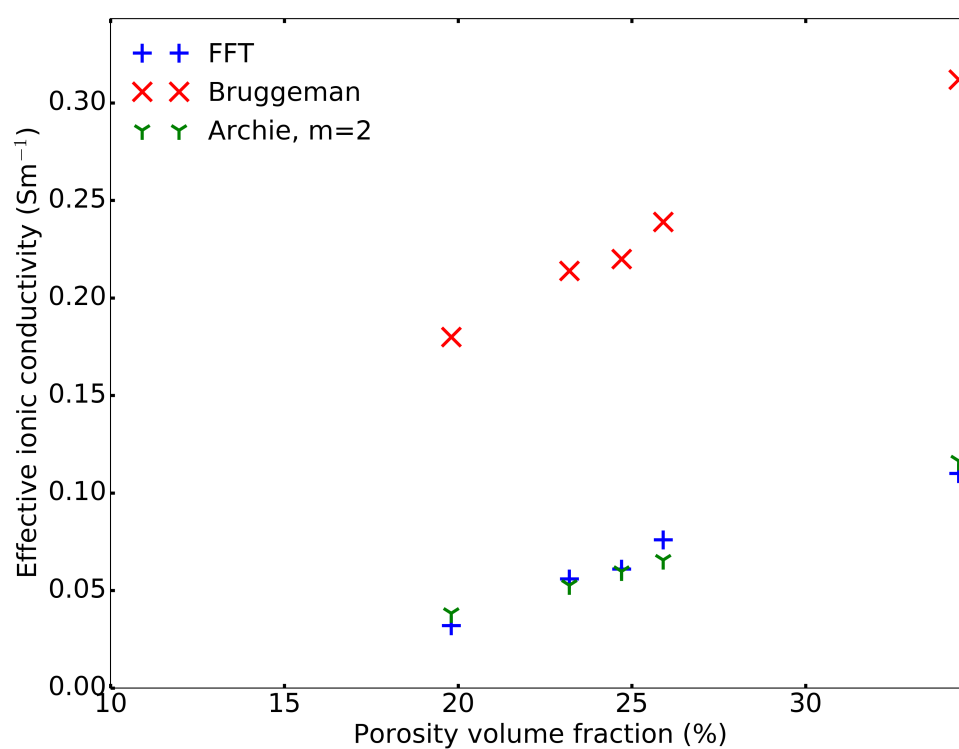


FIGURE 7.8 – Évolution des conductivités ioniques effectives estimées par FFT et calculées avec la loi de Bruggeman (*cf.* équation 7.1) en fonction de la porosité.

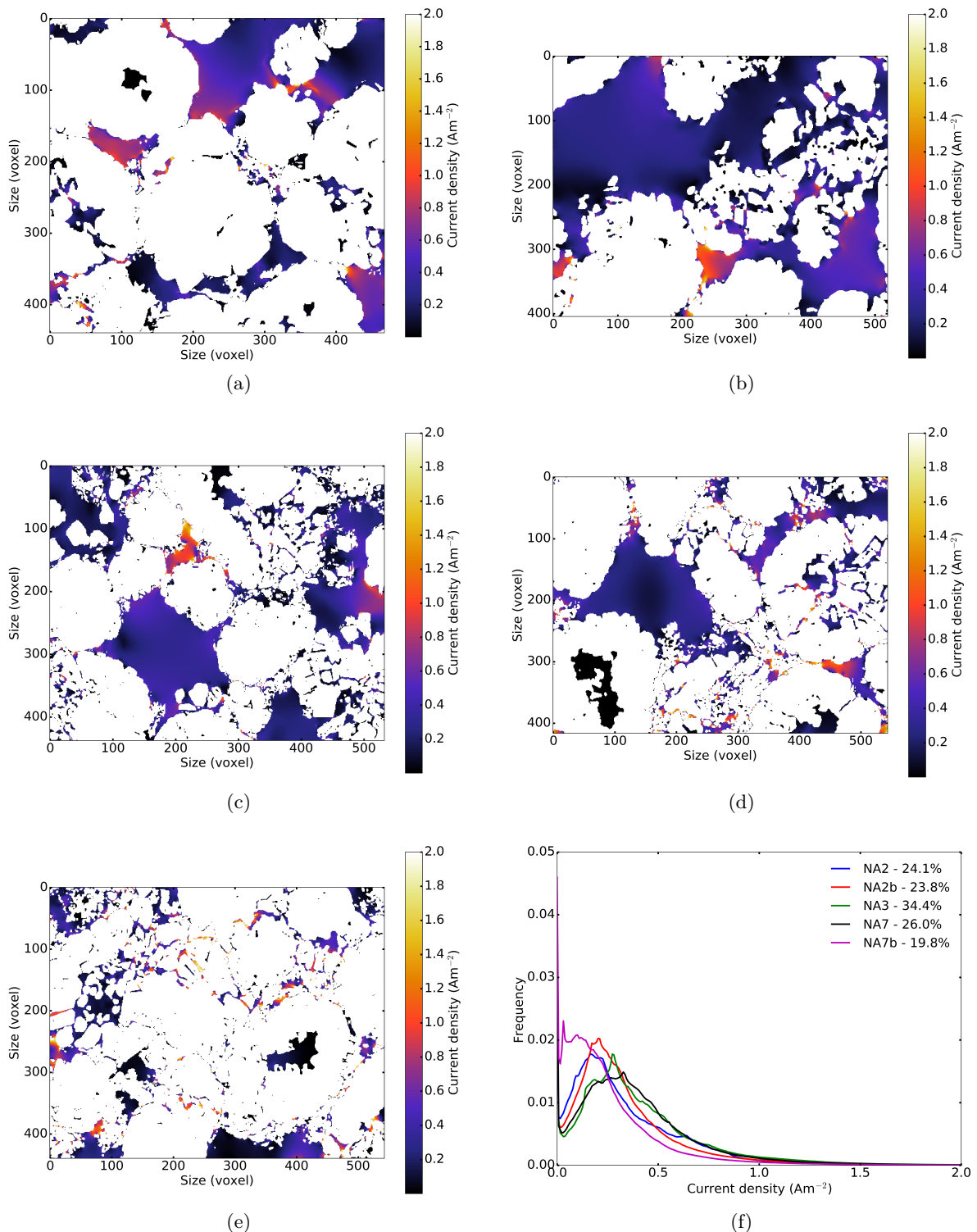


FIGURE 7.9 – Illustration des différences de densité de courant (coupes 2D) entre les volumes FIB/SEM sur des coupes issues des résultats de FFT et comparaison des histogrammes de densité de courant sur tout le volume. (a) NA2, (b) NA3, (c) NA7, (d) NA2b, (e) NA7b, (f) histogrammes zoomés sur la fenêtre de variation principale de population. Le blanc englobe les phases de NMC et CB/PVdF dans les coupes 2D.

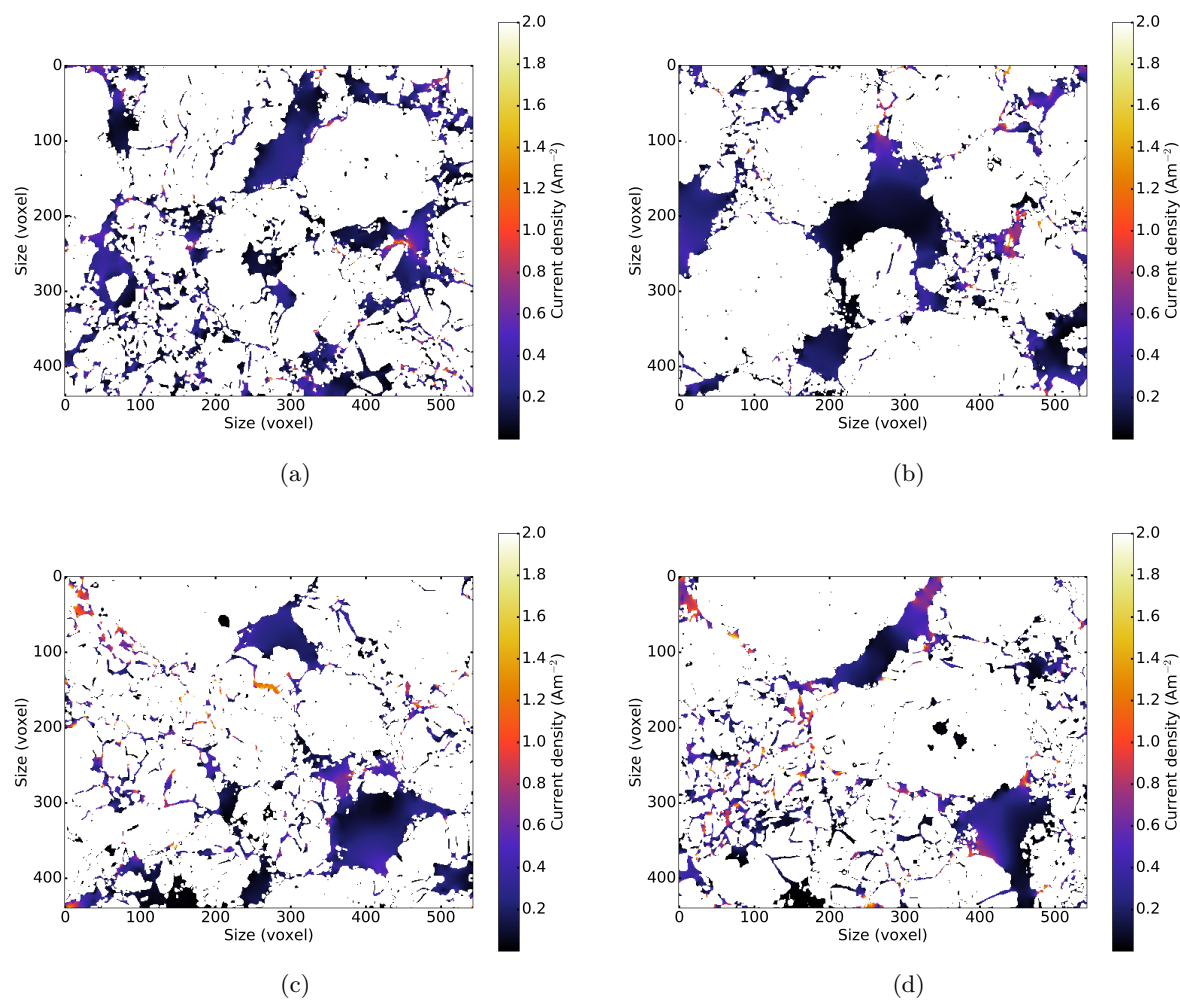


FIGURE 7.10 – Illustration de la présence de «zones mortes» dans des coupes 2D du champ 3D de densité de courant issu du calcul FFT pour le volume NA7b.



différentes phases et un «lissage» de la microstructure. Nous laisserons donc NA3 de côté dans cette analyse. Ensuite, le deuxième point qui attire l'attention provient de la comparaison entre les volumes NA2 et NA7 par rapport à NA2b et NA7b. Il est en effet intéressant de noter que, logiquement, les électrodes avec moins de CB/PVdF présentent une conductivité ionique effective plus élevée que celle de leurs homologues qui contiennent plus de liant conducteur pour des porosités équivalentes. Dans le même registre, bien que démarrant à des porosités différentes, les électrodes de la série NAXb présentent un comportement relativement similaire qui découle sans doute de leur contenu en CB/PVdF et de leur état de fragmentation des clusters de NMC qui restent proches (*cf.* chapitre 5). On peut ensuite aller comparer les résultats des volumes NA2 et NA7 qui montrent des porosités initiales, et des conductivités ioniques associées, assez similaires avec un légèrement meilleur comportement pour NA7. Il s'ensuit un changement de rapport en descendant vers les porosités «intermédiaires» (~ 18%). Le tableau 7.6 nous montre une comparaison au niveau des tortuosités géométriques moyennes entre les volumes NA2, NA7, NA2b et NA7b, seuls les volumes avec une porosité proche de celle minimale de NA2 (~10,6%) sont considérés pour appuyer l'argumentaire. L'évolution de la tortuosité observée entre les différents volumes est cohérente avec les conductivités des calculs FFT. En effet, NA2 montre la valeur minimale de tortuosité (1,14) ce qui indique un chemin de conduction plus direct qui favorise une bonne conductivité effective. NA7, qui reste proche en terme de conductivité effective, a d'ailleurs une tortuosité proche de celle de NA2 alors que les volumes NA2b et NA7b affichent des tortuosités supérieures en cohérence avec leur conductivité effective plus faibles. Force est alors de constater que le volume issu de l'électrode NA2 présente la meilleure conductivité ionique effective à basse porosité comparé à tous les autres. Cet état de fait est cohérent avec les résultats des analyses menées au chapitre 5. Il convient néanmoins de garder en mémoire l'incertitude apportée par les altérations de la porosité interne au CB/PVdF due aux méthode de modification de la microstructure qui doit impacter la précision des calculs mais pas les ordres de grandeur (à l'exception peut-être de NA3 où la segmentation n'a pas conservé les porosités les plus fines).

TABLE 7.6 – Comparaison entre les tortuosités géométriques de la phase de porosité pour les microstructures modifiées autour de la porosité minimale atteinte pour NA2.

Volume d'origine	Porosité (%)	Tortuosité géométrique
NA2	10,6	1,14
NA7	11,7	1,16
NA2b	10	1,22
	10,7	1,22
	11,5	1,21
NA7b	10,4	1,28
	11,3	1,26

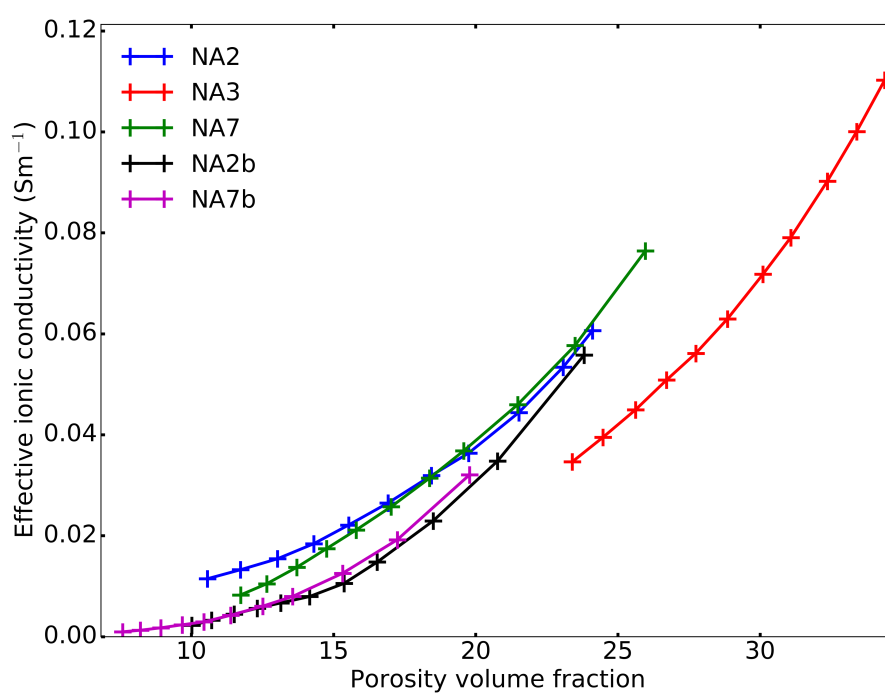


FIGURE 7.11 – Variation de la conductivité ionique pour les volumes issus du FIB/SEM et modifiés numériquement en fonction de leur porosité.

## 7.3 Évaluation de la représentativité des volumes utilisés

Cette étude de représentativité a été réalisée sur les volumes FIB/SEM des échantillons NA3 et NA2b. Comme il a été mis en exergue dans le chapitre 6, et rappelé dans le chapitre 3, il existe des critères empiriques comparant les longueurs caractéristiques des éléments de la microstructure à la taille des volumes de simulations. Cependant, ces méthodes ne permettent pas de statuer réellement sur la représentativité des volumes, aussi nous n’allons aborder ici que la méthode mathématique statistique présentée aux chapitres 3 et 6.

### 7.3.1 Cas du volume NA3

Le volume FIB/SEM NA3 a été subdivisé sur 4 niveaux dans cette étude. Les volumes les plus petits ainsi obtenus sont donc de taille  $65 \times 50 \times 40 \text{nm}^3$ . Les tailles des volumes utilisés pour les simulations et leur nombre à chaque étape de subdivision sont rassemblés dans le tableau 7.7. La variance ponctuelle est calculée à 4251,56. La variation des résultats des calculs FFT est tracée en figure 7.12. Le calcul de la portée intégrale nous donne 45280,5 soit un VER de dimension  $216 \times 216 \times 216 \mu\text{m}^3$ .

TABLE 7.7 – Résultats des subdivisions pour le volume NA3

Niveau	Dimensions ( $\mu\text{m}^3$ )	Nombre	Variance
1	10,4×8,1×6,47	1	non mesurable
2	5,2×4,05×3,23	8	1,1
3	2,6×2,02×1,61	64	3,04
4	1,3×1,01×0,8	512	65,19
5	0,65×0,5×0,4	4096	1446,05

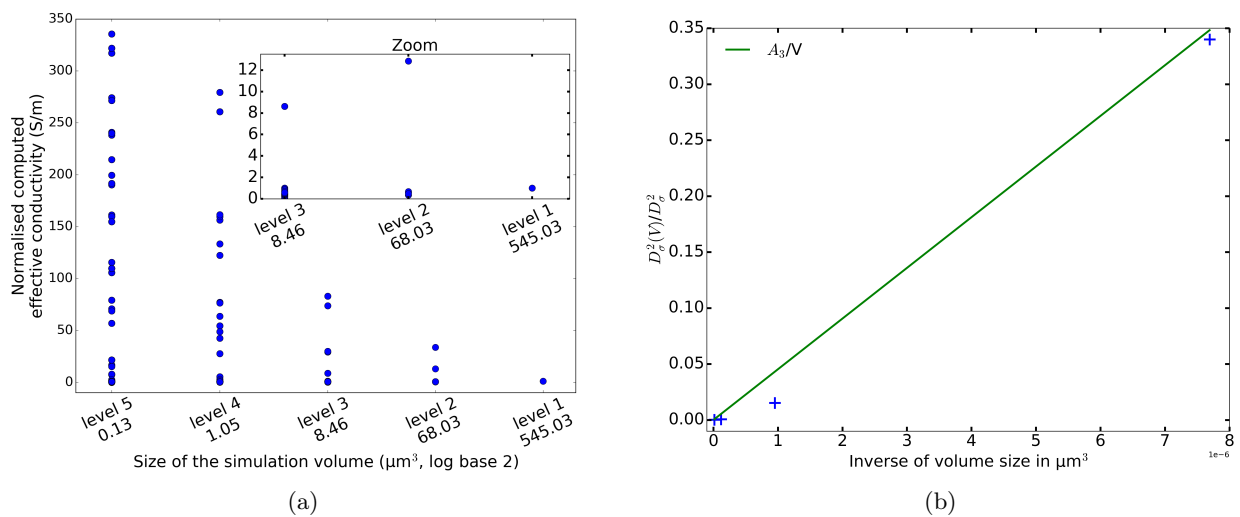


FIGURE 7.12 – Volume NA3. (a) Évolution de la conductivité effective normalisée calculée par FFT sur tous les sous volumes (la valeur de référence est la conductivité du volume total (niveau 1)) en fonction de la taille du volume de simulation. (b) Évolution de la variance avec l'inverse de la taille du volume.

### 7.3.2 Cas du volume NA2b

Le volume FIB/SEM NA2b a été étudié de la même manière que NA3 sur 4 niveaux de subdivision avec une taille minimale de sous-volumes de  $68 \times 52 \times 58 \text{nm}^3$ . Les données issues des subdivisions sont regroupées dans le tableau 7.8. La variance ponctuelle est mesurée à 9312,18. La figure 7.13 regroupe les tracés de la variation des résultats de FFT pour NA2b. Le calcul de la portée intégrale abouti à 6881,85 ce qui nous donne un VER de  $30 \times 30 \times 30 \mu\text{m}^3$ .

TABLE 7.8 – Résultats des subdivisions pour le volume NA2b

Niveau	Dimensions ( $\mu\text{m}^3$ )	Nombre	Variance
1	10,88×8,34×9,38	1	non mesurable
2	5,44×4,17×4,69	8	0,77
3	2,72×2,08×2,34	64	3,03
4	1,36×1,04×1,17	512	44,35
5	0,68×0,52×0,58	4096	313,13

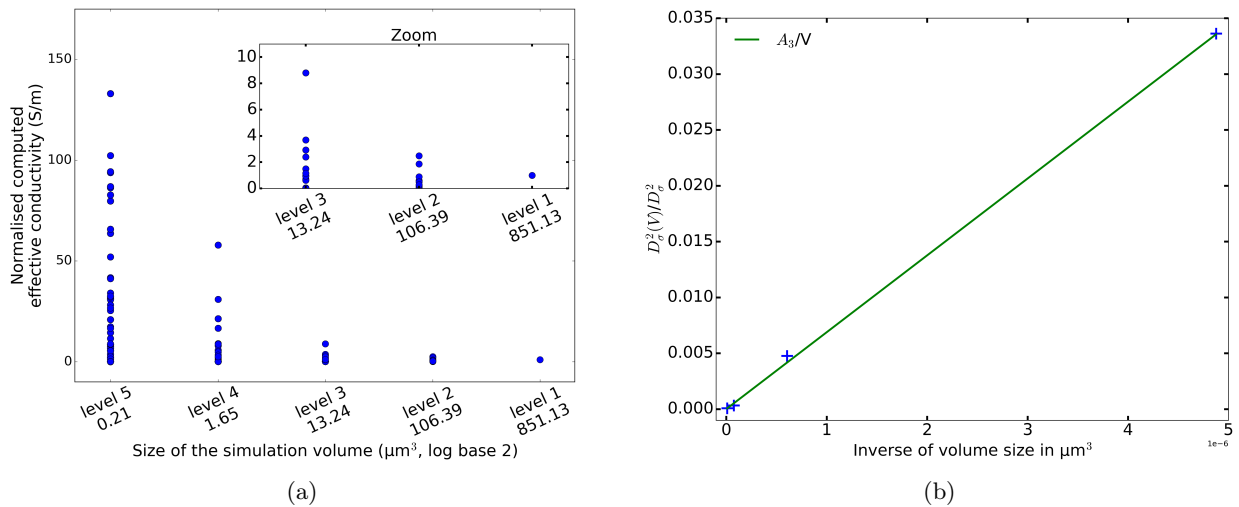


FIGURE 7.13 – Volume NA2b. (a) Évolution de la conductivité effective normalisée calculée par FFT sur tous les sous volumes (la valeur de référence est la conductivité du volume total (niveau 1)) en fonction de la taille du volume de simulation. (b) Évolution de la variance avec l'inverse de la taille du volume.

### 7.3.3 Synthèse

On peut tirer de ces deux cas de figure que la taille de VER statistiquement représentative pour nos électrodes varie selon que la phase de CB/PVdF soit percolée ou non.

Dans le cas d'une électrode non percolée comme NA3, le VER doit atteindre les 200 $\mu\text{m}$  de côté en cohérence avec le VER déterminé pour des électrodes au NMC dans des travaux récents [SAN 19]. Cette dimension est bien supérieure à celle de nos électrodes, même NA4, ce qui voudrait dire que pour capturer correctement leur comportement effectif électrique il faudrait acquérir, avec suffisamment de précision pour bien discerner la phase de CB/PVdF, toute l'épaisseur de l'électrode positive sur une zone de  $200 \times 200\mu\text{m}^2$ . Cela n'est pas réalisable avec un FIB à faisceau gallium aujourd'hui. Cependant, nos résultats de simulations nous montrent que l'on capture bien les résultats effectifs expérimentaux. Cela voudrait dire que l'on arrive malgré tout à en retirer une distribution et une morphologie en CB/PVdF (qui est la phase la plus importante pour la conductivité électronique) cohérentes bien que la microstructure globale ne soit pas représentative à 100%.

D'un autre côté, pour les électrodes percolées, la taille de VER représentative chute drastiquement autour des 30 $\mu\text{m}$  de côté ce qui n'est plus si loin au dessus de la taille de nos volumes FIB/SEM.

On peut donc en conclure que la morphologie de la phase CB/PVdF influe grandement sur le VER destiné à calculer la conductivité électronique effective. Pour des électrodes non percolées l'architecture de NMC prend plus l'ascendant sur le CB/PVdF et le VER calculé rejoint celui déterminé dans [SAN 19] qui se base sur un phénomène mécanique dépendant des clusters de NMC. Pour ce qui est des électrodes percolées, les électrons vont principalement voyager par la phase de CB/PVdF. La chute de la taille de VER calculée signifierait donc que le CB/PVdF présente une morphologie caractéristique totalement captable dans des volumes plus petits et que l'architecture de NMC ne joue donc plus un rôle majoritaire dans la conduction des électrons. Il reste cependant nécessaire de pouvoir acquérir expérimentalement des volumes FIB/SEM dans les dimensions citées plus haut, et à la même résolution, pour vérifier complètement ces hypothèses.

## 7.4 Le compromis entre conductivité électronique et conductivité ionique.

On peut voir pour NA2 et NA3 que la conductivité ionique est plus favorisée que la conductivité électronique, au contraire de NA7, NA2b et NA7b pour lesquelles la conductivité électronique est plus importante. Cela peut tenir au fait que la porosité est plus importante pour les deux premières électrodes et que celles-ci présentent également un état de fracturation moins important des clusters de NMC avec une conductivité ionique principalement assurée par la porosité micrométrique au travers du volume (*cf.* chapitre 5, histogrammes locaux et percolation des différents types de porosité). La figure 7.14 nous montre l'évolution des conductivités ionique et électronique avec la porosité dans les volumes FIB/SEM. Il s'en dégage visuellement un compromis entre ces deux conductivités. Les électrodes NA2b et NA7b ont en effet une très bonne conductivité électronique du fait de leur composition plus élevée en CB/PVdF mais également les conductivités ioniques les plus faibles à cause de leur faible porosité et de la fragmentation de leurs clusters de NMC. *A contrario*, les électrodes NA2, NA3 et NA7 ont une plus grande

porosité et donc une conductivité ionique plus élevée, surtout dans le cas de NA3. En revanche, leur conductivité électronique est bien plus faible du fait que leur composition contienne moins de CB/PVdF. Les électrodes NA2 et NA7 paraissent pouvoir mener à un compromis grâce à leur conductivité ionique qui reste assez bonne et à leur conductivité électronique qui n'en pâtit pas trop. De plus, si l'on tient compte de la possibilité de conduction électronique améliorée au travers de grains unitaires de NMC, comme discuté dans le chapitre 5, et qui n'est pas prise en compte dans les simulations FFT, il est probable que leur conductivité électronique soit plus élevée renforçant ainsi la présence d'un compromis entre conductivités électronique et ionique pour ces électrodes. Il apparaît donc bien que les conductivités ionique et électronique sont antagonistes et qu'il faut faire attention en favorisant une de ne pas trop dégrader la seconde.

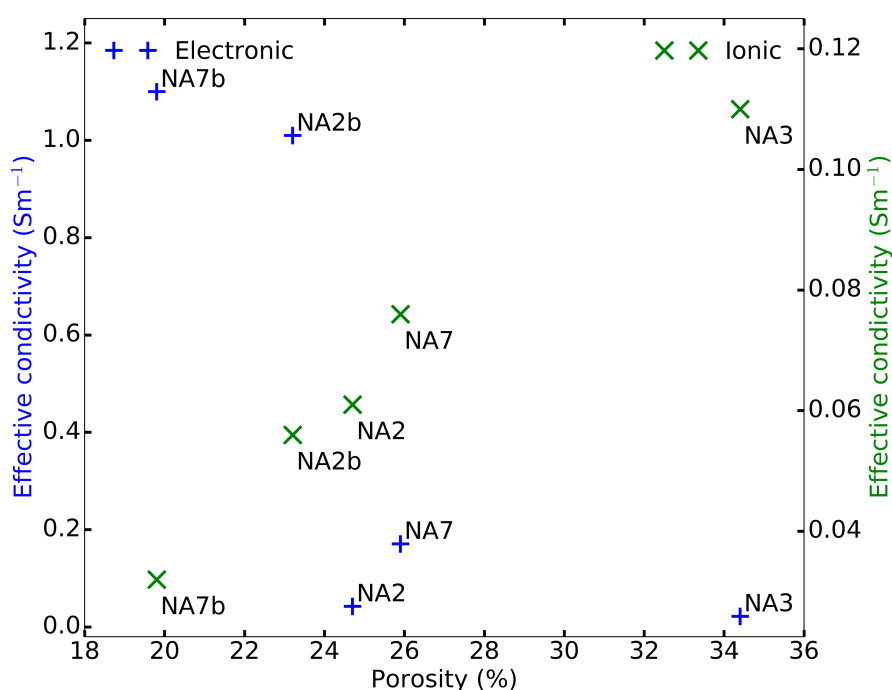


FIGURE 7.14 – Évolution des conductivités électronique et ionique en fonction de la porosité des électrodes.

## 7.5 Conclusion

Pour conclure, des simulations FFT ont été menées sur les microstructures 3D du NMC seul pour, dans un premier temps, définir la conductivité de la phase de NMC par rapport aux mesures effectives expérimentales. Cela a permis de remonter à une conductivité de phase rassemblant celles des clusters de NMC et de leurs interfaces de contact. Cette phase est en effet vue comme homogène dans les volumes segmentés. En couplant cette conductivité à celle de la phase de CB/PVdF, les conductivités effectives des volumes FIB/SEM ont été calculées et comparées aux mesures expérimentales. Il apparaît en étudiant les champs de densité de courant dans les différentes phases que celle de NMC n'est fortement sollicitée que si le CB/PVdF

au contact ne contribue pas efficacement à la conductivité globale. Au contraire, le NMC ne voit passer que très peu de courant s'il est en contact avec du CB/PVdF formant un chemin de conduction efficace. Ces deux remarques sont valables à la fois pour les électrodes percolées et non percolées, même si la probabilité que le CB/PVdF contribue efficacement à la conductivité est plus importantes dans les microstructures percolées. Les microstructures numériques des volumes segmentés ont ensuite été artificiellement modifiées pour simuler un changement de fraction volumique du CB/PVdF. Cette étude a permis de montrer que cette modification pouvait être capturée par des opérations d'érosion/dilatation, avec un point de départ expérimental, et également d'en caractériser le seuil de percolation. Ce seuil de percolation a ainsi été déterminé autour de 5 à 6% pour la fraction volumique de CB/PVdF. Une comparaison de certains modèles analytiques avec les résultats numériques montre que ces modèles ne peuvent pas capturer correctement le comportement de microstructures aussi complexes justifiant ainsi l'approche plus lourde abordée ici.

Une étude rapide similaire a également été réalisée sur la conduction de l'électrolyte avec une estimation des conductivités effectives des volumes FIB/SEM et des volumes à microstructure modifiée. Un examen des champs 3D de densité de courant montre que, plus les électrodes sont calandrées (et de fait le NMC fracturé), plus l'on peut remarquer la présence de «zones mortes» dans la porosité micrométrique due à des difficultés d'accès causées par les porosités confinées. Augmenter la capacité des électrodes par densification passerait par la phase de NMC, or, on a pu extraire une décroissance linéaire de la conductivité ionique effective avec la diminution de porosité qui pourrait être cohérente avec une extrapolation plaçant le seuil de percolation de la porosité à 14% de fraction volumique. Cette décroissance est cohérente avec une loi d'Archie de paramètre  $m=2$  pour le segment de porosité considéré. Le seuil de percolation serait à comparer à la porosité micrométrique afin d'être relié aux mesures géométriques du chapitre 5 et est cohérent avec la présence des «zones mortes» dans les électrodes les plus percolées. Une comparaison avec les mêmes modèles analytiques que pour la conductivité électronique montre les mêmes limitations pour ceux-ci concernant leur pertinence face à des microstructures aussi complexes.

Une estimation de la taille de VER statistiquement représentative a été effectuée pour une électrode non percolée et une électrode percolée. Il en ressort que la percolation du CB/PVdF influe grandement sur le VER qui passe alors de 200 $\mu\text{m}$  de côté à 30 $\mu\text{m}$  de côté. Néanmoins, les comparaisons des résultats numériques avec les mesures expérimentales montrent que nous arrivons bien à capturer le comportement effectif des électrodes. Cela indiquerait que la morphologie du CB/PVdF est suffisamment bien capturée pour avoir les bons ordres de grandeur. Cette hypothèse est d'autant plus probable pour les microstructures percolées au vu du volume de VER déterminé. Il faudrait cependant arriver à acquérir des volumes FIB de la taille des deux VER avec la même résolution pour vérifier totalement ces hypothèses.

Il ressort également des analyses menées dans ce chapitre qu'il existe la possibilité de trouver un compromis entre les conductivités électronique et ionique en optimisant les microstructures par la présence d'une porosité micrométrique suffisante, *i.e.* qui permet la circulation des ions lithium sans trop réduire les fractions volumiques de NMC et CB/PVdF, et d'une phase de CB/PVdF qui permet une conduction des électrons efficace, *i.e.* au travers de grains unitaires de NMC si la percolation du liant conducteur impacte trop négativement la porosité micrométrique.





## Chapitre 8

# Pistes d'amélioration et réflexions sur les limites de la segmentation automatique

### Sommaire

---

8.1	Les possibilités offertes par le FIB plasma . . . . .	137
8.2	Le cas du FIB couplé à de l'imagerie EDX . . . . .	139
8.3	Génération d'électrodes totalement numériques . . . . .	141
8.4	Utilisation des enveloppes convexes pour examiner la zone d'action des agglomérats de CB/PVdF . . . . .	142
8.5	Les limites de la méthode de segmentation . . . . .	144
8.6	Conclusion . . . . .	149

---

### 8.1 Les possibilités offertes par le FIB plasma

Un volume de l'électrode NA2 a pu être capturé par FIB plasma au Henry Royce Institute of Technology grâce à la participation de Xiang Li Zhong et du professeur Philip Withers. Pour un temps d'acquisition équivalent à celui des volumes FIB/SEM de l'étude, un volume de  $166 \times 50 \times 70,2 \mu\text{m}^3$  avec une résolution de  $26,6 \times 26,6 \text{nm}^2$  dans les images (6K) et des épaisseurs d'abrasion de 100nm. L'acquisition a été effectuée grâce à un FIB plasma FEI avec un stack en électrons secondaires et un en électrons rétrodiffusés comme pour le FIB/SEM. Un exemple d'extrait des volumes bruts est affiché dans la figure 8.1. La préparation de l'échantillon a été réalisée comme pour les volumes FIB/SEM avec une cross-section.

On constate sur ces images les mêmes artefacts que pour les volumes au gallium. Du fait des plus forts courants accessibles pour le faisceau plasma par rapport au gallium, l'abrasion peut se faire plus rapidement, d'où la durée d'acquisition similaire pour un volume bien plus vaste. Cependant, cela a aussi pour effet secondaire d'amplifier l'effet de drapé qui est maintenant également discernable sur les images BSE. On remarque également que la dispersion du faisceau plasma a entamé le dépôt de protection (platine ici) sur le dessus de l'électrode. La figure 8.1c

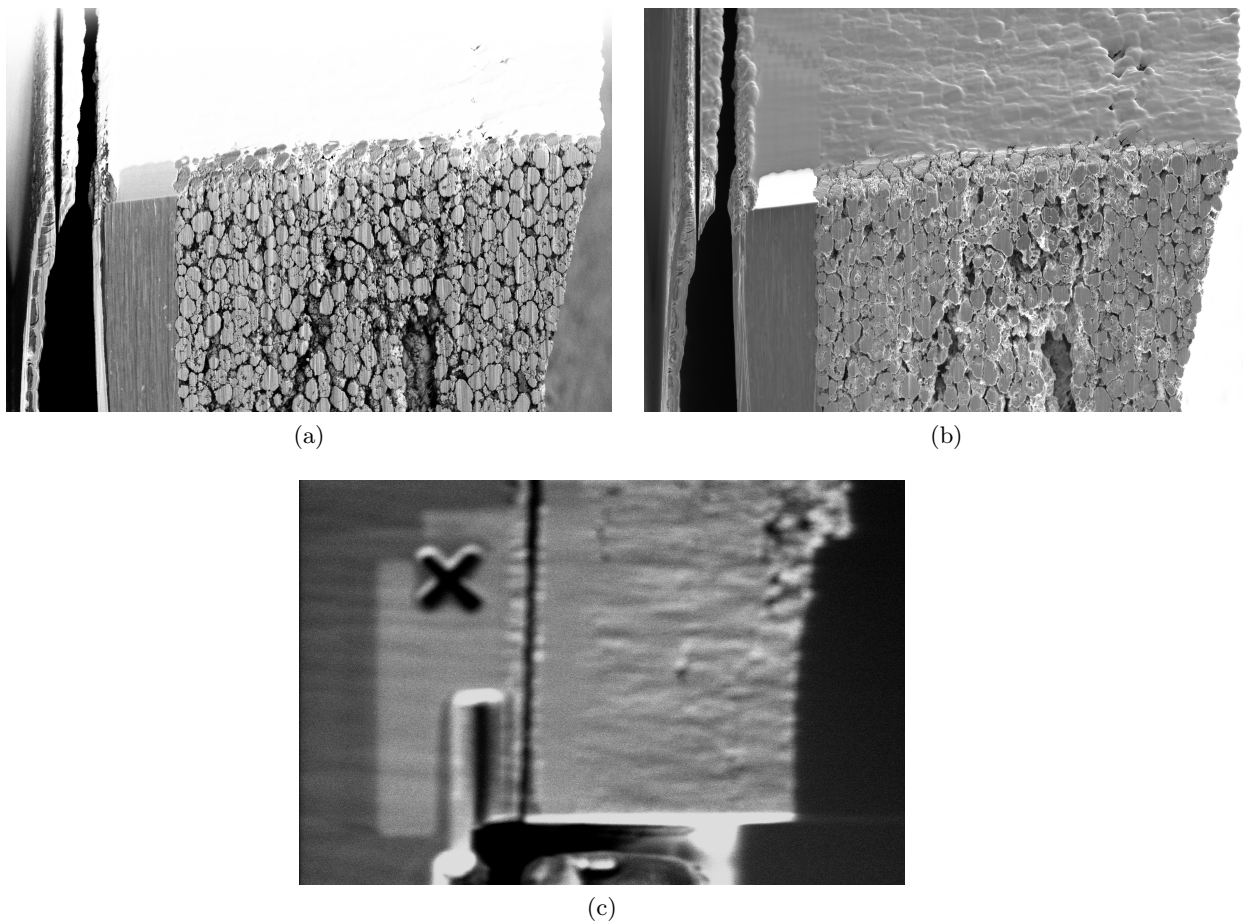


FIGURE 8.1 – Extrait du volume FIB plasma pour NA2. (a) Image aux électrons secondaires (b) Image aux électrons rétrodiffusés. (c) Vue «aérienne» utilisée pour l'automatisation de l'acquisition.

montre le champ de vue utilisé pour diriger l'acquisition automatique du volume. La croix en haut à gauche constitue la marque de contrôle de la dérive. Aucune étape d'autofocus n'a été programmée pour cet échantillon.

Malheureusement, ce volume n'a pas pu être utilisé comme les volumes FIB/SEM du fait de quelques problèmes techniques. Le premier est le manque de marquages comme ceux des volumes FIB/SEM qui peuvent servir pour l'autofocus et le réaligement *a posteriori* des images. En étendant le champ de vue de capture à la croix il aurait été possible de l'utiliser pour le réaligement post acquisition mais dans notre cas, aucun des éléments présents sur les images n'ont permis de les réaligner correctement. L'absence d'autofocus sur un volume aussi grand s'est faite au détriment de la résolution avec une dégradation importante au fur et à mesure de l'acquisition. L'introduction d'éléments dans le protocole opératoire permettant d'assurer un autofocus correct et de réaligner les images *a posteriori* est donc nécessaire pour tirer le meilleur parti de cette technique. De plus, la résolution initiale atteinte dans les images est assez proche de celle des volumes FIB/SEM pour être comparative mais la profondeur d'abrasion (définie ainsi pour garder un temps d'acquisition raisonnable) est trop importante pour ne pas manquer des éléments importants de la phase de CB/PVdF ou des fissures dans les clusters de NMC. C'est cependant largement suffisant pour caractériser la répartition des clusters de NMC beaucoup plus globalement dans l'électrode que pour le FIB/SEM. Ainsi, pour une électrode non percolée il apparaît compliqué d'obtenir un volume de la taille du VER avec une résolution 3D suffisante pour le CB/PVdF. Sauf à changer l'angle d'abrasion et creuser l'électrode à partir de sa surface ou du collecteur de courant ce qui amène d'autres problèmes pour l'acquisition. La réalisation d'un VER pour électrode percolée semble par contre totalement possible, à la résolution souhaitée, avec cette technique en moins de temps que pour un FIB au gallium qui requerrait 4 à 5 jour d'acquisition. Un point de difficulté supplémentaire est la taille des volumes de données à traiter (66Go le volume) qui demande un équipement dédié et quelque peu d'optimisation des algorithmes de traitement pour l'utilisation de la RAM et le temps de calcul.

Le FIB plasma présente donc des avantages certains pour la réalisation de volumes 3D réels dans les électrodes de batteries lithium-ion, il est même possible d'imager précisément l'interface avec le collecteur de courant grâce aux grands volumes atteignables. Cependant, quelques points de détail techniques sont à peaufiner avant d'avoir un volume 3D totalement exploitable avec les techniques présentées ici.

## 8.2 Le cas du FIB couplé à de l'imagerie EDX

L'acquisition de volumes 3D avec de l'imagerie EDX ou EBSD a déjà été testée dans la littérature [BUR 12, SCH 07]. Une tentative a également été menée au Clym avec Thierry Douillard et l'aide de Oxford Instrument sur le Zeiss Nvision 40 et une des électrodes de l'étude (NA3). Deux volumes ont pu être acquis de cette manière, un avec une taille de voxel de  $75 \times 75 \times 75 \text{ nm}^3$  pour un volume de  $39 \times 29 \times 9,75 \mu\text{m}^3$  et un deuxième avec une taille de voxel de  $30 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$  pour un volume de  $10 \times 11 \times 6 \mu\text{m}^3$ . Pour chaque volume, les cartes des éléments carbone, cobalt, gallium, manganèse, nickel, oxygène et l'imagerie électronique (SESI et BSE) ont été enregistrées.

Le premier volume n'a pas été réalisé avec les mêmes marquages que pour les volumes plus

«classiques» ce qui a rendu son réaligement difficile. De plus, il a malheureusement été victime d’une perte de stabilité au niveau de l’épaisseur d’abrasion, ce qui comprime artificiellement la microstructure et rend le volume difficilement exploitable.

Le deuxième volume a quand à lui souffert d’un défaut ponctuel lors de l’abrasion qui a réduit son volume exploitable à  $9,2 \times 9,36 \times 2,55 \mu\text{m}^3$ . La présence de marquages comme sur les volumes FIB/SEM en a rendu le post-traitement de pré segmentation plus aisé. La figure 8.2 montre des images SESI, BSE et les cartes en oxygène et carbone associées ainsi que la segmentation qui en a découlé.

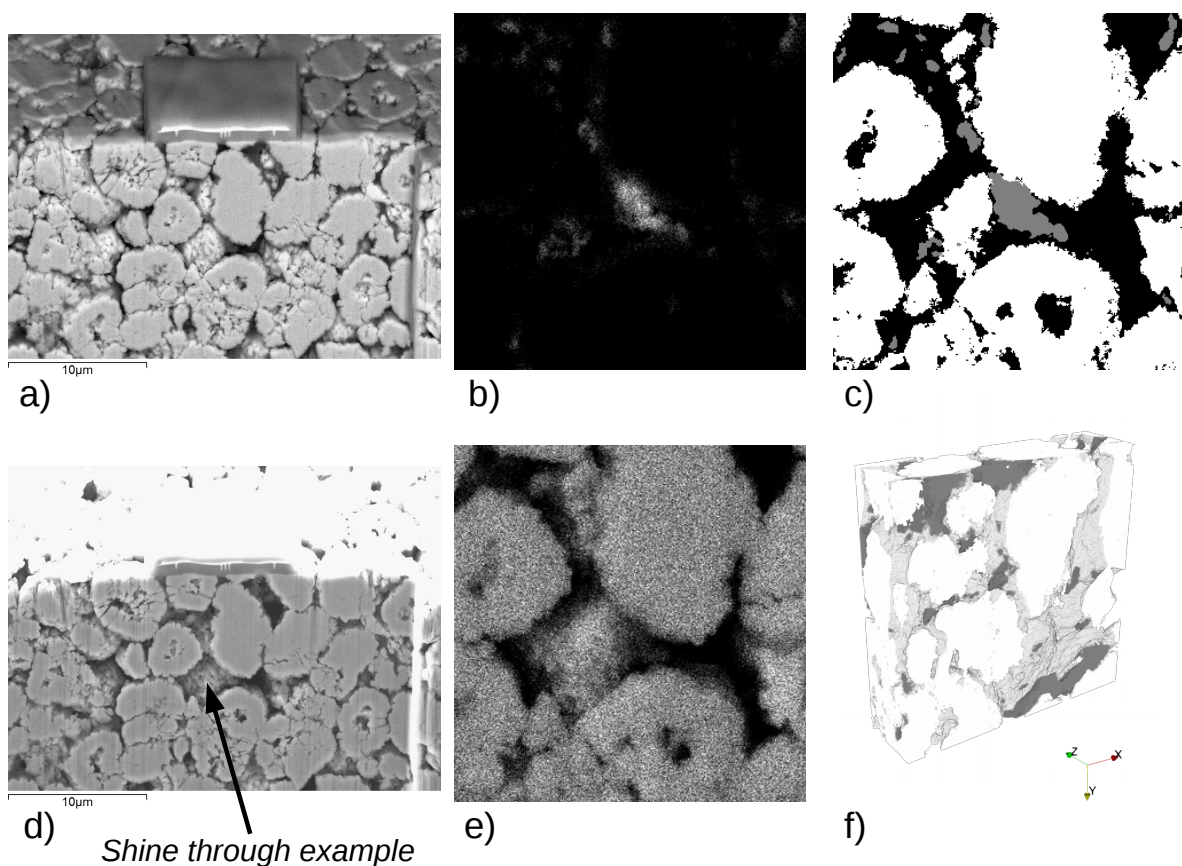


FIGURE 8.2 – Extraits d’un volume EDS 3D, a), b) c), d) et e) font référence à la même image. a) Image BSE, b) carte du carbone, c) Image segmentée, d) image SESI, e) carte de l’oxygène. f) Représentation 3D de la segmentation du volume. Le blanc est pour le NMC, le gris pour le CB/PVdF et la porosité est transparente.

On peut voir, en comparant les images de la figure 8.2, que le *shine through effect* est toujours à corriger dans les images. De plus, il semble que du carbone soit détecté là où l’œil ne peut en percevoir et la résolution pour cet élément semble un peu limitée sous examen visuel. On constate également sur les volumes segmentés que la morphologie des clusters de NMC semble plus bruitée et imprécise que dans les volumes FIB/SEM. Il semblerait donc que l’EDS 3D souffre

d'un petit manque de précision et que sa segmentation doit être faite avec attention pour ne pas induire d'erreurs ou de phases «fantôme». En bref, c'est une méthode qui semble plus complexe à mettre en place et à traiter que celle qui est développée ici avec le FIB/SEM sans apporter plus de précision ni d'éléments d'analyse. Peut-être que de futures améliorations de la technique permettront de mieux tirer parti des potentialités [BUR 12]. Les mêmes réflexions peuvent être appliquées au cas du FIB couplé à l'EBS.

### 8.3 Génération d'électrodes totalement numériques

Une perspective intéressante pour l'exploration plus approfondies de l'effet de la microstructure sur la conductivité effective électronique des électrodes positives de batteries serait de passer par des électrodes générées entièrement numériquement. On pensera notamment ici au problème lié à la taille de volume et à la représentativité induit par les limites des méthodes expérimentales.

Un premier pas a été réalisé en ce sens avec la création d'un code python permettant de générer aléatoirement des architectures de NMC sous la forme de sphères. Une extension sous la forme d'ellipsoïdes est envisageable. La génération de la phase de NMC se fait de manière périodique afin d'être plus en accord avec les hypothèses de la théorie de la représentativité utilisée et plus en adéquation avec les besoins des calculs FFT. En effet, il n'y a pas d'effets de bords avec la périodicité même si ceux-ci étaient négligeables dans les volumes expérimentaux. Un exemple de microstructure générée par ce code est visible figure 8.3.

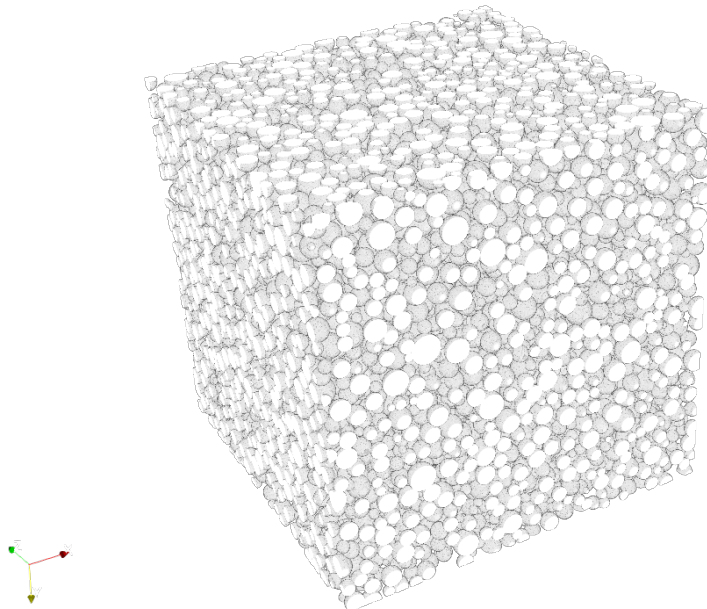


FIGURE 8.3 – Exemple d'un volume de  $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$  avec une taille de voxel de  $100\text{nm}$  généré numériquement pour une fraction volumique de NMC de 45%.

Ce code fonctionne assez simplement avec quelques paramètres d’entrée que sont : la taille du volume (cubique, dimension du bord en  $\mu\text{m}$ ) ; la résolution (taille de voxel en  $\mu\text{m}$ ) ; la distribution en diamètre des particules (loi normale avec moyenne et variance, identifiée ici à partir des données sur la poudre brute) et la fraction volumique cible (entre 0 et 1). Il y a également un paramètre optionnel contrôlant le recouvrement des sphères. Ce recouvrement est calculé par le ratio de la distance entre les centres des particules sur la somme des deux rayons, il est réglé à 0,1 par défaut. La stratégie de placement des particules repose sur une démarche aléatoire, les particules sont placées une à une en tirant aléatoirement les coordonnées du centre (loi uniforme) et le rayon (loi normale). La nouvelle particule n’est validée que si elle satisfait le critère de recouvrement purement géométrique et ainsi de suite. Une petite étude de la fraction volumique maximale ainsi atteignable a été réalisée et les résultats en sont notés dans le tableau 8.1. Les évolutions de la fraction volumique de particules en fonction du temps pour les différentes valeurs du critère de recouvrement sont également tracées en figure 8.4. On remarque que les valeurs observées dans les électrodes expérimentales sont atteignables et que le temps de génération pour les obtenir excède rarement l’heure. Des exemples d’extremum de génération pour des critères de recouvrement de 0,2 et 0,3 sont visibles en figure 8.5. Le volume pour un critère de 0,2 présente une morphologie qui rappelle celle observée dans les volumes expérimentaux à l’échelle de la tomographie RX.

TABLE 8.1 – Fraction volumique générée maximale en fonction du critère de recouvrement

Option de recouvrement	0	0,1	0,2	0,3
Fraction volumique maximale (%)	74*	51,54	69,94	88,31

\* limite théorique, microstructure ordonnée

Divers tests pour la génération de la phase de PVdF/CB ont également été menés mais sans véritable aboutissement pour le moment, les microstructures obtenues n’étant pas entièrement cohérentes avec les observations faites sur les volumes FIB/SEM. Des mesures microstructurales basées sur des enveloppes convexes, pour estimer les zones d’influence de chaque agglomérat de CB/PVdF dans les volumes expérimentaux, devraient pouvoir permettre d’extraire plus de statistique afin d’affiner la génération de cette dernière phase.

## 8.4 Utilisation des enveloppes convexes pour examiner la zone d’action des agglomérats de CB/PVdF

Cette partie, qui fait référence à la section 3.1.6 du chapitre 3, est présentée ici car tous les volumes n’ont pas pu être traités proprement à cause de problèmes de maillage lors de la partie remaillage/union. Ces difficultés concernent les volumes NA2 et NA7b. Les volumes NA3, NA7 et NA2b ont néanmoins pu être analysés correctement. Une étape a cependant été ajoutée à ce qui est décrit partie 3.1.6, à savoir que les plus petites enveloppes convexes calculées sont filtrées et éliminées. Ce filtrage s’opère ici pour des volumes inférieurs à  $0,001\mu\text{m}^3$ . Au vue des problèmes de maillage et des temps de calcul, une amélioration et optimisation de l’automati-

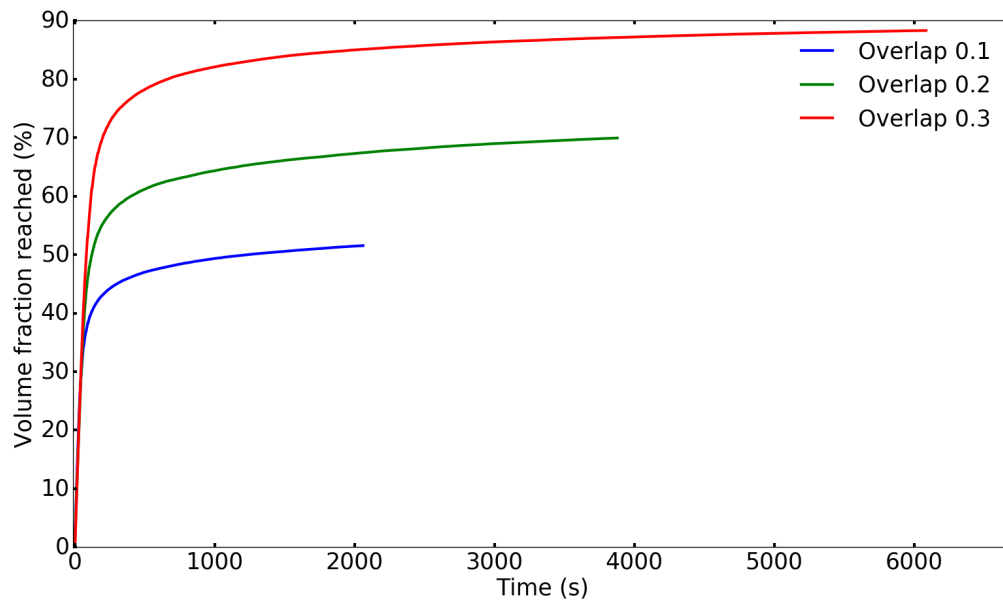


FIGURE 8.4 – Évolution de la fraction volumique de particules en fonction du temps pour différents critères de recouvrement.

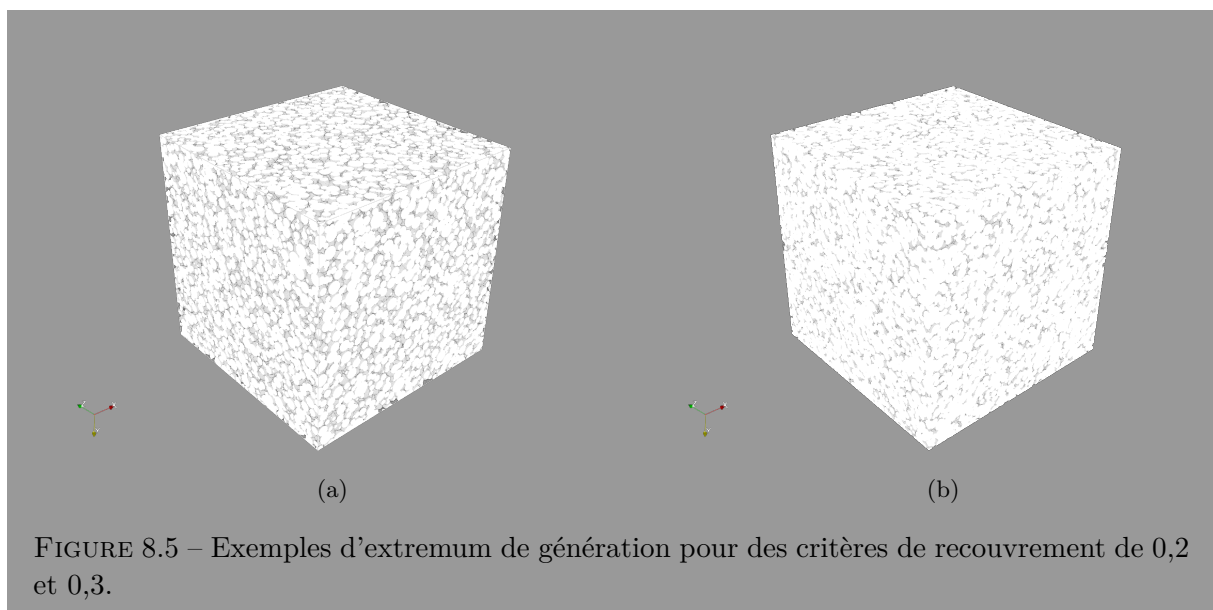


FIGURE 8.5 – Exemples d'extremum de génération pour des critères de recouvrement de 0,2 et 0,3.



sation est nécessaire malgré la parallélisation de certaines tâches. Le tableau 8.2 et la figure 8.6 présentent les résultats obtenus.

TABLE 8.2 – Résultats de l’analyse des zones d’influence des agglomérats de CB/PVdF

Nom	Nombre de labels*	Volume de l’union ( $\mu\text{m}^3$ )	Volume total ( $\mu\text{m}^3$ )	% occupé
NA2	1849	13,98**	582,34	2,40
NA3	660	181,46	545,03	33,29
NA7	1642	747,59	857,24	87,21
NA2b	70	832,07	851,13	97,76
NA7b	704	11,88**	890,69	1,33

\* Après filtrage des enveloppes convexes.

\*\* Problèmes lors du remaillage et de l’union booléenne.

En observant les résultats données dans le tableau 8.2 et la figure 8.6, on remarque une différence de morphologie importante entre les électrodes percolées ou non. Les électrodes percolées présentent une enveloppe principale couvrant la quasi totalité du volume (97,8% pour NA2b) avec quelques petites enveloppes qui sont principalement comprises à l’intérieure de la plus grande (*cf.* NA2b et NA7b). Les électrodes non percolées présentent quand à elles quelques grandes enveloppes accompagnées par une suite d’enveloppes plus petites (*cf.* NA2, NA3 et NA7). On peut supposer dans ce cas que l’agglomérat de CB/PVdF auquel appartient la plus grande enveloppe convexe est celui qui est le plus proche de la percolation. On constate d’ailleurs sur ce point une différence importante entre NA3 (non percolée) dont les enveloppes couvrent 33% du volume et NA7 (peu percolée) qui voit 87% de son volume couvert. De plus, pour NA3 les enveloppes couvrent tout de même 33% du volume alors que la phase de CB/PVdF a une fraction volumique de 4,7% dénotant ainsi une certaine efficacité de la couverture du volume par les agglomérats de liant polymère conducteur. Ce dernier point montre que le CB/PVdF adopte une morphologie qui est favorable à la conduction électronique même à de faibles fractions volumiques.

## 8.5 Les limites de la méthode de segmentation

Comme il a été mentionné dans la partie 5.1.2, la segmentation requière une dernière étape de retouche manuelle longue et fastidieuse du fait de défauts dans le résultat de la segmentation automatique. Ces défauts ne sont pas tant dus à des insuffisances de l’algorithme de segmentation qu’à la présence dans les volumes FIB/SEM d’imperfections qui viennent en perturber le fonctionnement. Cette partie va donc revenir sur ces imperfections afin de les décrire pour des améliorations futures possibles de la méthode de segmentation utilisée. Il est rappelé ici que la méthode de segmentation repose majoritairement sur l’exploitation des gradients de niveau de gris induits dans la porosité par l’artefact dit de *shine through*. Or, la figure 8.7 nous montre différents défauts présents dans ces gradients, défauts qui vont donc forcément impacter la segmentation. Ces imperfections peuvent être distinguées en trois types, chacun impactant différemment les niveaux de gris.

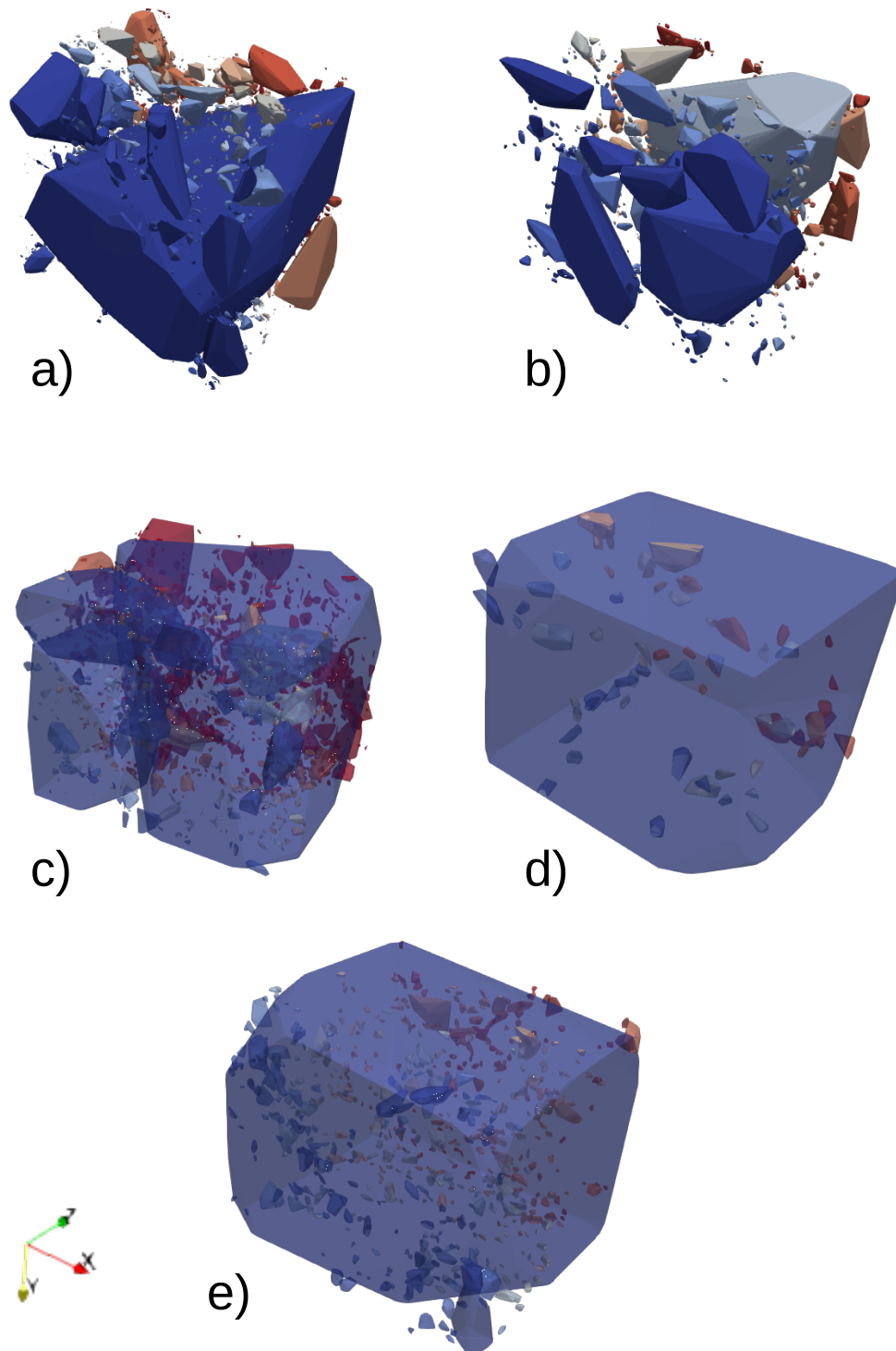


FIGURE 8.6 – Visualisation des enveloppes convexes labellisées pour chaque volume. a) NA2, b) NA3, c) NA7, d) NA2b et e) NA7b.

Le premier type d’altération est repéré par les zones rouges de la figure 8.7, il est dû à une étape de l’acquisition : la correction automatique du focus et de l’astigmatisme. En effet, ces altérations surviennent de manière assez régulière et l’autofocus est programmé toutes les 90 minutes lors de l’acquisition et cause à chaque occurrence une distorsion/coupage des gradients probablement avec une variation de l’épaisseur d’abrasion. En examinant les logs d’acquisition, on constate bien une variation parfois importante de l’épaisseur d’abrasion. Ces variations sont visibles sur la figure 8.8. En a on a un volume que l’on peut qualifier de «standard» (des variations ponctuelles à l’autofocus, environ une semaine de retouche), en b en volume extrêmement propre (très peu de variations, corrigé en deux/trois jours) et en c un volume bourré de défauts pour lequel le faisceau ionique était moins stable que la moyenne (variations constantes, pas raisonnablement corrigé à la main). Il ressort d’une discussion avec des ingénieurs de Fibics<sup>1</sup> que cette variation n’est cependant pas surprenante. La mesure de la progression en  $z$  du FIB est faite en évaluant la position des marques externes (*cf.* chapitre 2) visualisée par l’imagerie électronique. Lors de l’acquisition, les faisceau ionique et électronique sont tous les deux actifs au même moment ce qui crée apparemment un équilibre qui permet une reproduction précise de la mesure. Cependant, il est couramment constaté qu’un changement dans le processus (comme l’autofocus) provoque une modification de la mesure de la progression en  $z$ , la rendant artificiellement plus grande. Cette nouvelle mesure d’épaisseur d’abrasion peut être réelle ou artificielle et l’équilibre se rétabli normalement sur les tranches suivantes. Dans les cas d’une mesure trop grande erronée, il est donc possible que le FIB voit une «régression» de la surface d’où les quelques profondeurs d’abrasions négatives. Il n’est malheureusement pas possible de savoir *a priori* si une mesure est fautive ni à quel degré. Il paraît cependant plausible qu’une variation d’épaisseur d’abrasion conduise aux ruptures constatées au niveau des zones rouges.

---

1. Fibics est la société canadienne qui conçoit le générateur de balayage externe et son logiciel de pilotage appelés ATLAS 3D par Zeiss

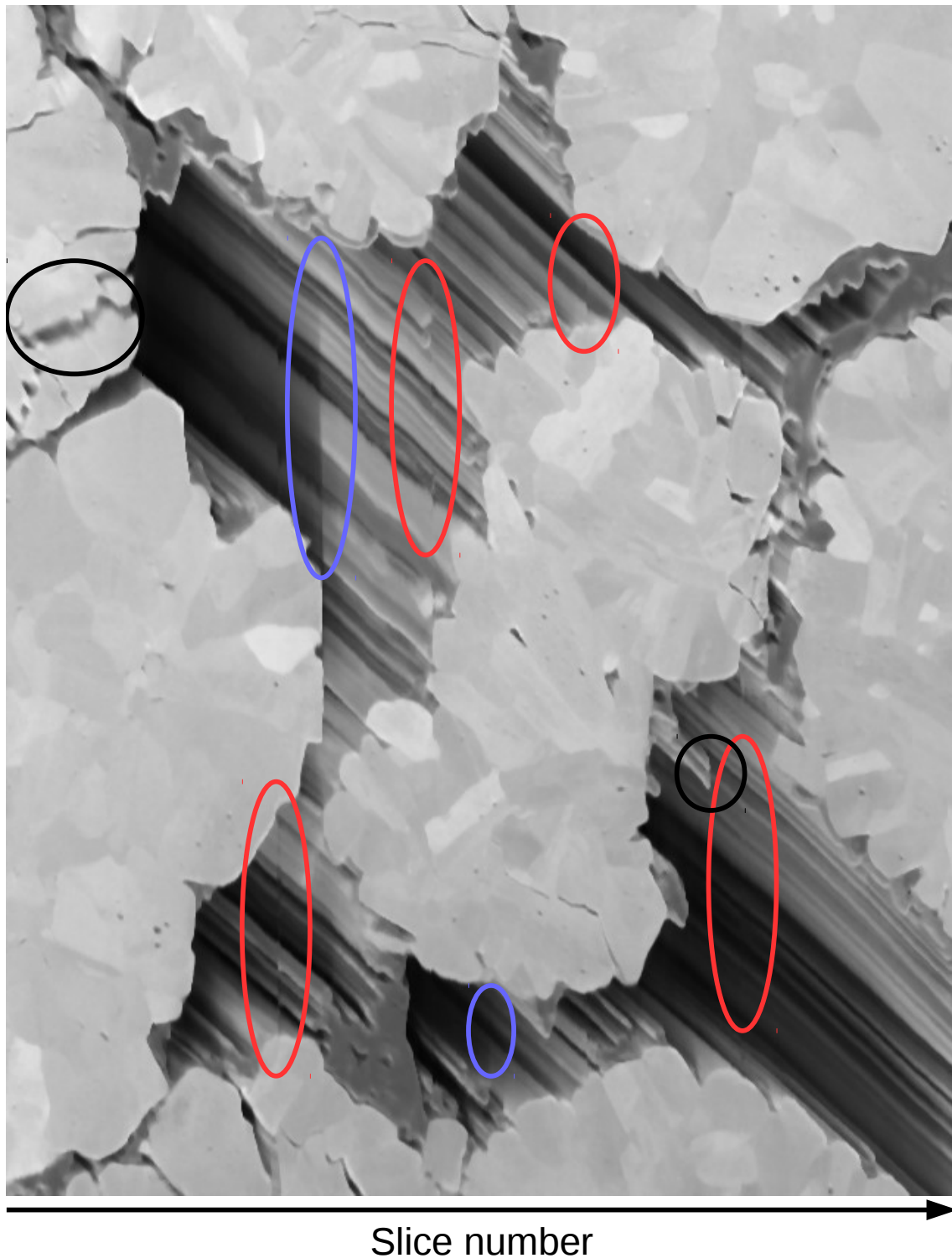


FIGURE 8.7 – Visualisation des différentes imperfections qui ont été constatée dans les volumes FIB et impactant la bonne marche de la méthode de segmentation automatique. Trois types de défauts sont constatés ici et repérés par des marques de couleurs différentes.

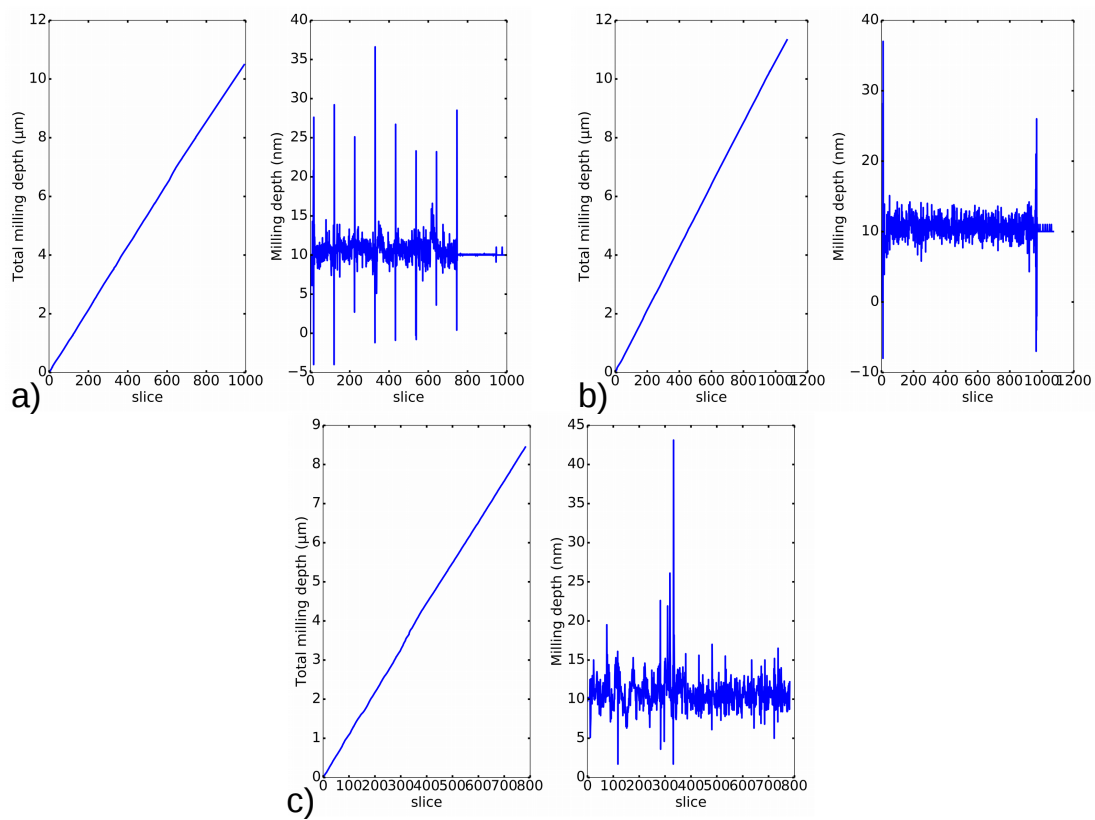


FIGURE 8.8 – Variations de la profondeur d’abrasion lors de l’acquisition au FIB, a) NA2, b) NA2b et c) volume non utilisé de NA7.

Les zones repérées en noir indiquent parfois des brouillages des frontières ou des pertes de phases qui peuvent être dus pour les premiers à un phénomène de chargement ponctuel ou un réalignement un peu approximatif et pour les dernières à des arrachements de zones fines ou mal fixées lors de l'abrasion. Les zones bleues montrent des variations de contraste très importantes qui ne semblent corrélées à aucune variation d'épaisseur ou autre et dont l'origine est inconnue. Elles sont cependant peut-être due à un phénomène d'ombrage local.

Une piste intéressante pour essayer d'outrepasser ces limitations serait d'utiliser des algorithmes basés sur du *machine learning* (ou *deep learning*) pour traiter directement les images issues du FIB/SEM et reconstruire (en intégrant réalignement et nettoyage directement) les volumes avec une segmentation *a priori* et non plus *a posteriori* comme actuellement. De telles méthodes de reconstruction semblent cependant demander des efforts importants au niveau du développement et des infrastructures pour être effectives.

## 8.6 Conclusion

Ce chapitre nous présente quelques pistes à explorer pour aller plus loin dans l'analyse ou l'acquisition de microstructures poreuses du type batteries Li-ion ou alors des pistes d'amélioration de processus utilisés lors de cette thèse. Les limites de la méthode de segmentation sont notamment évoquées. Ces limites consistent en imperfections inhérentes à la méthode d'acquisition qui peuvent être négligeables à des échelles supérieures ou pour des porosités plus restreintes. Il faudrait donc arriver à les corriger lors du post-traitement pré segmentation pour éviter l'étape de retouche manuelle des volumes et ainsi améliorer la répétabilité et la précision des volumes.



# Conclusion

Cette thèse s'est concentrée sur l'étude des électrodes positives des batteries lithium-ion et l'exploration de leurs microstructures aux échelles les plus fines. Les matériaux examinés ici sont des électrodes de fabrication industrielle fournies par le groupe Renault avec un design spécifique à des applications pour voitures électriques. Le matériau actif est du  $\text{NMC}_{532}$ , le liant conducteur un mélange de CB/PVdF (proportions 1:1) et une porosité complète la microstructure. Les différentes électrodes ont été imagées en 2D (MEB) ainsi qu'en 3D par tomographie RX et nanotomographie FIB/SEM. Ces volumes 3D ont été dans un premier temps segmentés grâce à une méthode dédiée puis analysés au travers de plusieurs outils numériques dont certains (comme la mesure de distances le long de la surface de NMC et la tortuosité géométrique locale) ont été spécialement développés dans cette thèse pour répondre à des besoins de caractérisation spécifiques.

Deux échelles ont été principalement étudiées ici. La première est celle, assez globale, du film d'électrode. Il a été possible d'en tirer des informations sur les défauts macroscopiques constatés qui sont en général assez rares. L'effet de la fabrication et de l'étape de calandrage peut être accessible à cette échelle également. Le diamètre moyen des clusters de NMC avant toute étape de fabrication est caractérisé à  $5\mu\text{m}$  et une carte EBSD a également été utilisée pour accéder au diamètre des grains unitaires de NMC (258nm). Ces études se sont étendues sur les fractions de clusters fragmentés et la distribution en taille des clusters après calandrage. On peut en conclure qu'une fragmentation des clusters est en effet causée par la fabrication de l'électrode et semble augmenter avec le degré de calandrage.

La deuxième échelle est beaucoup plus locale et se base sur la nanotomographie FIB/SEM. Cette technique d'imagerie, utilisée comme elle l'a été ici sur des volumes poreux nécessite l'utilisation d'une méthode de segmentation particulière afin de s'affranchir de certains des artefacts générés lors de l'acquisition. Une fois ces microstructures segmentées, il est possible d'en tirer parti en extrayant des caractéristiques propres aux phénomènes étudiés. Ainsi, des méthodes et outils spécifiques, comme ceux cités plus haut, sont définis et développés afin de «personnaliser» le plus possible les paramètres microstructuraux extraits des volumes FIB/SEM. Tout est ici présenté au travers du prisme d'une application aux batteries lithium-ion mais peut également être assez aisément adapté à l'étude de tout milieu aléatoire présentant des phénomènes de transport. La méthode de tomographie FIB/SEM n'est pas non plus obligatoire pour peu qu'une autre technique d'acquisition 3D soit assez résolue pour la microstructure et l'application visées.

Les cinq microstructures d'électrodes obtenues ici sont caractérisées par des mesures d'intraconnectivité et de tortuosité ; leurs fractions volumiques comparées à celles des compositions



globales mettant par là en évidence une variation systématique au niveau du CB/PVdF. Cette variation a été reliée à la présence d'hétérogénéités observées au MEB sous forme d'agglomérats massifs de CB/PVdF à l'échelle du film d'électrode. L'analyse s'est ensuite concentrée sur les paramètres contrôlant la diffusion des ions par la définition de différentes classes de porosité et l'examen des tortuosités locales. L'interconnectivité de ces différentes porosités avec les clusters de NMC a également été examinée. Cela a permis de dresser une analyse fine de leurs forces et faiblesses vis-à-vis de leurs performances électrochimiques. Le transport des électrons est aussi un phénomène qui a été étudié au travers d'une identification des sous volumes de CB/PVdF et de leur interconnectivité (surface et distances entre les interfaces) avec le NMC. Il en ressort que des chemins de conduction alternatifs passant par le CB/PVdF et des grains unitaires de NMC sont de l'ordre du possible et peuvent donc maintenir une conduction électronique effective assez bonne en l'absence de percolation de la phase de CB/PVdF. Ces chemins secondaires peuvent également intervenir en tant que réseau de conduction alternatif pour des électrodes percolées.

Finalement, une vision de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives a été dressée au travers d'une comparaison des différentes électrodes. Un élément notable est qu'il semblerait exister un palier dans la composition en CB/PVdF à partir duquel l'ajout de liant conducteur n'entraîne aucune amélioration de ses interactions avec le NMC, bien que la percolation soit, elle, augmentée.

La technique du FIB/SEM est donc un outil puissant permettant d'accéder à des informations quantitatives, en 3D, à une échelle locale qui est difficilement quantifiable avec d'autres méthodes.

Les volumes numériques segmentés issus des données FIB/SEM ont aussi été utilisés comme microstructures de base pour des simulations FFT. Dans un premier temps, seuls des empilements de NMC ont été considérés afin de pouvoir remonter à une conductivité de la phase de NMC homogénéisée intégrant les résistances de contact entre les clusters. Il a été ensuite possible, en couplant cette conductivité avec une conductivité expérimentale de la phase de CB/PVdF, d'estimer par FFT les conductivités effectives des volumes FIB/SEM et de les comparer à des mesures expérimentales. Il apparaît que la densité de courant dans le NMC n'est importante que si le CB/PVdF au contact ne contribue pas efficacement à la conductivité globale. Au contraire, le NMC ne voit passer que très peu de courant s'il est en contact avec du CB/PVdF formant un chemin de conduction efficace. À partir de ce point, les microstructures numériques ont été modifiées pour simuler un ajout de CB/PVdF dans la composition de l'électrode et calculer la conductivité effective en résultant. Cela a permis de mettre en avant un seuil de percolation de la phase de CB/PVdF autour de 5 à 6% de fraction volumique. La comparaison des résultats numériques avec des modèles analytiques montre qu'il n'est pas possible de capturer le comportement des électrodes à l'échelle locale avec les modèles analytiques, ce qui justifie l'approche plus lourde abordée ici à base de tomographie FIB/SEM et de simulations sur les microstructures expérimentales.

Une étude similaire a été menée sur la conduction dans l'électrolyte avec une estimation de la conductivité effective des volumes FIB/SEM et des volumes modifiés. Une comparaison avec la loi de Bruggeman communément utilisée montre que celle-ci surestime soit la tortuosité moyenne,

soit la conductivité effective lorsque basée sur les données géométriques ou FIB/SEM. Il a également été possible d'extraire une décroissance linéaire de la conductivité ionique avec la porosité qui est cohérente avec un seuil de percolation extrapolé à 14%. Ce seuil de percolation serait à calculer à partir de la porosité micrométrique définie sur les volumes FIB/SEM. Un examen des champs 3D de densité de courant montre d'ailleurs que, plus les électrodes sont calandrées (et de fait le NMC fracturé), plus l'on peut remarquer la présence de «zones mortes» dans la porosité micrométrique, due à des difficultés d'accès causées par les porosités confinées. La présence de ces zones est cohérente avec une perte de percolation dans cette porosité. Les modèles analytiques considérés montrent les mêmes limitations que pour la conductivité électronique.

La pertinence des volumes de simulation a été examinée par une estimation de la taille de VER statistiquement représentative pour une électrode non percolée et une électrode percolée. La percolation du CB/PVdF joue ainsi grandement sur la dimension du VER par un facteur quasiment 7. Le VER percolé est donc beaucoup plus petit que celui non percolé mais reste supérieur en taille aux volumes FIB/SEM. Néanmoins, les résultats numériques obtenus montrent une bonne cohérence avec les mesures expérimentales qui se ferait au travers d'une morphologie du CB/PVdF suffisamment bien capturée. Ces hypothèses ne pourront cependant pas être totalement vérifiées avant de pouvoir acquérir des volumes FIB de la taille des VER à la même résolution.

Le dernier chapitre (8) recense quelques pistes pour pousser plus loin l'analyse ou l'acquisition des microstructures 3D des batteries lithium-ion. Les limites de la méthode de segmentation sont également discutées avec des pistes d'amélioration de certains procédés utilisés ici. Ces limites sont inhérentes à la méthode d'acquisition et prennent une grande importance aux échelles atteintes ici. Un vrai challenge pour la répétabilité et la précision des volumes segmentés serait d'arriver à corriger ces altérations lors du post-traitement.



## Annexe A

# Description détaillée de la méthode de segmentation : des images FIB/SEM brutes à la microstructure segmentée

Cette annexe a pour vocation de reprendre plus en détail les explications données au chapitre 4 sur le post traitement et la segmentation des volumes FIB/SEM à la manière d'un tutoriel pour qui voudrait utiliser cette méthode afin de traiter des volumes poreux en 3D.

### A.1 Pré-traitements et nettoyage des images

Nous commencerons directement ici avec les deux stacks d'images SE et BSE tels qu'issus du FIB/SEM. Il est rappelé que la méthode d'acquisition et de préparation des échantillons sont décrits dans le chapitre 2.

La première étape consiste à former un volume 3D avec Fiji à partir de ces images. Pour cela, utiliser comme méthode d'importation dans Fiji *File > Import > Image Sequence...* puis enregistrer le résultat en .tif (*File > Save*). Attention, les images doivent toutes avoir les mêmes dimensions ce qui ne sera peut-être pas le cas si des tests ou modifications de paramètres ont été réalisés en début d'acquisition, il faut alors enlever ces images de la liste d'importation. De même, si pour X ou Y raison les premières images n'ont pas les mêmes conditions d'éclairage ou de contraste que le reste, il est préférable de les enlever pour faciliter les traitements qui vont suivre, à condition que cela ne rogne pas trop dans le volume pour ne pas perdre trop de données. Une fois les volumes ainsi reconstitués, il faut encore les ajuster en ne conservant que les images sur lesquelles les marques des dépôts carbone et tungstène décrits à la section 2.3.2.2 du chapitre 2 sont encore clairement visibles. Pour simplifier, il faut que le deuxième dépôt carbone (celui du dessus) soit encore suffisamment épais pour offrir un bon contraste autour du dépôt tungstène. Une méthode pour enlever des images d'un volume Fiji consiste à utiliser *Image > Stacks > Tools > Slice Remover* en précisant les numéros (positions en z) des images à ôter.

Une fois ces conditions remplies, il faut passer au réalignement des images. La première chose à faire est de prélever uniquement les dépôts carbone et tungstène dans les volumes bruts obtenus à la fin du paragraphe précédent. Ainsi, les algorithmes de réalignement ne seront pas perturbés par les formes complexes et surtout courbées (*cf.* le dilemme «concombre / banane» du chapitre 5) de la microstructure. De plus, la pratique montre que les marques extraites du volume BSE sont plus efficaces grâce au meilleur contraste entre carbone et tungstène que dans les images SESI, un exemple de zone utilisée pour le réalignement est rappelé figure A.1. Le réalignement se fait avec le plugin *MultiStackReg* (*Plugins > Registration > MultiStackReg*) de Fiji, une vérification de la qualité du volume réaligné peut se faire avec une mesure de l'angle que font les trois tracés rectilignes centraux (en z) avec la perpendiculaire (plan (xy)) mais aussi par une estimation de leur rectitude et angle par rapport au plan (xz). Le plugin *MultiStackReg* qui est utilisé ici permet de sauvegarder la matrice de transformation issue du processus et de l'appliquer après sur d'autres volumes ce qui permet d'effectivement réaligner les volumes bruts en faisant cette opération sur le volume SESI et le volume BSE. Une fois les volumes bruts réalignés, conserver les marques n'est plus nécessaire et il est bon de les supprimer avec un *crop* (*Image > Crop*) à partir d'une sélection rectangulaire. Utiliser une macro Fiji pour guider cette ablation avec des coordonnées précises est nécessaire puisque **les deux volumes SESI et BSE doivent toujours impérativement, et ce à toute étape, correspondre parfaitement au voxel et aux dimensions près.**

Une fois les volumes bruts réalignés et *croqués* il est bon de vérifier l'homogénéité de l'éclairage, Meilleur celui-ci est, meilleur le résultat de la segmentation sera. Diverses techniques peuvent être utilisées pour cela et nous ne rentrerons pas ici dans les détails sauf à dire qu'il est préférable de régler ce problème en optimisant l'acquisition du volume. En effet, le fond doit être homogène sur toutes les images d'un même stack pour un résultat optimal, ce qui peut se révéler complexe à obtenir après coup.

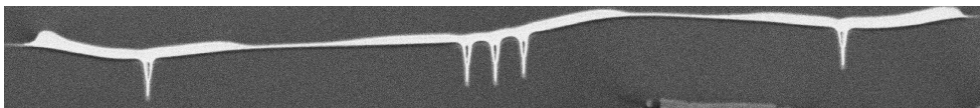


FIGURE A.1 – Exemple de zone centrée autour des marques dans les dépôts et utilisée pour le réalignement des volumes FIB/SEM. Le réalignement se fait à partir de ces informations seules pour être optimisé. Extrait des données BSE pour l'électrode NA2b.

L'étape suivante consiste à corriger l'effet de drapé sur le volume SESI et éventuellement nettoyer le bruit présent. Cela se fait avec le plugin *VSNRV2* mentionné dans la section 5.1.2 du chapitre 5. Pour les volumes présentés dans cette thèse l'effet de drapé est corrigé uniquement sur les volumes SESI avec le filtre Gabor pour des paramètres semblables à ceux figure A.2a. L'angle est celui que forment les stries par rapport à la verticale,  $\sigma_x$  l'épaisseur en pixel des stries et  $\sigma_y$  la longueur en pixel des stries (en général les deux sigma sont pris inférieur à leur valeur réelle, la pratique montrant un meilleur résultat ainsi). Le filtre de Dirac est utilisé pour nettoyer le bruit dans les volumes BSE en réglant le niveau comme indiqué figure A.2b. Pour ces deux filtres, le mode 2D est sélectionné (on travaille sur des données de nature 2D) et la nombre maximal d'itérations est fixé à 20 pour conserver un bon résultat tout en accélérant le processus. Le processus est lancé à chaque fois en cliquant sur la bouton «Denoise TV» .

Ces filtres sont très performants mais sur des volumes de la taille de ceux de FIB/SEM utilisés ils prennent tout de même quelques heures et sont gourmands en RAM (jusqu'à 60 ou 100Go).

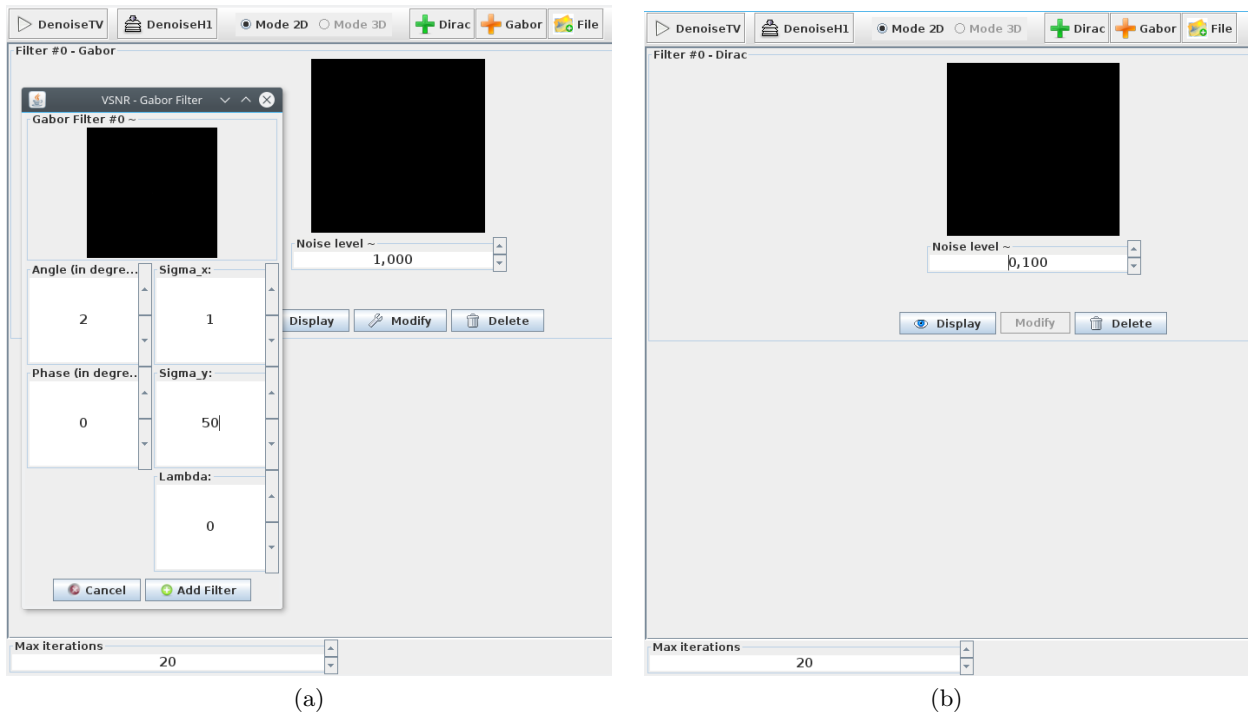


FIGURE A.2 – Exemples de paramètres type utilisés pour (a) retirer l'effet de drapé sur les volumes SESI et (b) débruiter les volumes BSE.

**Notta :** Certains des paramètres dans les filtres de *VSNR* et le process de segmentation nécessitent plusieurs essais pour être optimisés. Il est donc pratique de les régler sur un sous volume du volume total en prenant par exemple une tranche de 200 à 300 voxels en x et tout le reste du volume en y et z. De plus, les filtres *VSNR* peuvent aussi avoir tendance, si le fond n'est pas totalement uniforme, à le modifier dans les résultats de manière différentes dans les sous volumes par rapport aux volumes totaux ce qui implique de changer les premiers seuils de la macro de segmentation en passant des volumes tests aux volumes complets.

## A.2 Étapes préparatoires à l'utilisation de la macro Fiji

À ce stade, les volumes à seuiller sont réalignés et nettoyés d'artéfacts comme l'effet de drapé ou le bruit. Cependant, quelques opérations sont encore nécessaires avant de commencer la segmentation proprement dite.

Premièrement, il faut exposer les gradients de niveau de gris causés par l'effet de *shine through*. Pour cela, il faut tourner les volumes SESI et BSE de  $90^\circ$  sur l'axe y en utilisant le plugin *TransformJ* (*Plugins > TransformJ > TransformJ Turn*) puis effectuer une rotation

(*Image > Transform > Rotate...*) pour amener ces gradients à la verticale en utilisant l’option *enlarge stack*. L’angle de rotation nécessaire est en général autour de  $-41$  ou  $-42^\circ$  ici.

En suivant les mêmes opérations il faut créer un volume 8bit de même dimension (*File > New > Image*) qui sera en noir (0) là où il y a des données dans les volumes et en blanc (255) au dehors.

Un fois ces trois volumes de créés, il est possible de passer à la segmentation.

### A.3 Utilisation de la macro Fiji : séparation entre porosité et matière

Cette section décrit l’utilisation de la macro Fiji créée par A. Etienne et utilisée dans [ETI 17]. Ce code n’a été le sujet que de modifications de l’ordre de l’optimisation lors de cette thèse. Il ne sera donc pas donné ni décrit en profondeur ici. Le lecteur intéressé pourra se mettre en relation avec M. Etienne pour obtenir le code de la macro.

Cette macro se base sur plusieurs paramètres. Les premiers consistent à déterminer des plages de niveau de gris où l’on est sûr d’avoir uniquement les phases d’intérêt. On veut donc la valeur maximale de niveau de gris en dessous de laquelle on n’a que de la porosité (*gmin* et *dmin*) sur le volume SESI. Les améliorations apportées ici permettent de faire de même en utilisant le volume BSE et ajoutent également la possibilité de donner une plage de niveau de gris où l’on n’est sûr de n’avoir que du gradient dans les volumes SESI et BSE. Ces dernières options ne sont pas forcément intéressantes à utiliser en fonction des volumes à segmenter.

Ensuite, il faut aller jusqu’à l’étape intermédiaire *Fgrad* qui permet de régler le paramètre *g* avec le seuil de niveau de gris pour lequel l’on ne sélectionne que des zones de gradient (avant de sélectionner trop de matière donc).

L’avant dernier paramètre à déterminer est *d* pour lequel l’étape intermédiaire *Fart* (avant seuillage) est nécessaire. Il s’agit du niveau de gris pour lequel ne sont sélectionnés que les bords des phases de matière et pas les gradients.

Enfin le dernier paramètre est *MaxIt* qui est une estimation en nombre de pixel du diamètre des plus grosses particules.

Il faut ensuite utiliser les volumes *Fgrad* et *Flabel* puis les «redresser» pour éliminer les étapes de rotation de la section A.2. Cela se fait simplement avec des opérations inverses. Il est parfois nécessaire à l’issue de cette étape de supprimer quelques images aux bords du volume pour éviter certains artefacts engendrés par la méthode de rotation.

Les volumes *Fgrad* et *Flabel* ainsi modifiés sont utilisés lors d’une étape de watershed avec *Flabel* en entrée et *Fgrad* en marqueurs. C’est le résultat de ce watershed qui donne une séparation matière / porosité. Pour cela, les zones d’intérêt résultant du watershed sont extraites et

combinées entre elles.

## A.4 Étapes finales : séparation des phases et finalisation

La dernière partie de ce processus revient à séparer les phases de matière entres-elles (ici NMC et CB/PVdF). Cela s'est fait en plusieurs étapes pour les volumes FIB/SEM décrits ici.

Premièrement, il faut segmenter (par simple niveau de gris (*Image > Adjust > Threshold...*)) les volumes SESI et BSE pour en extraire toute la phase de NMC (ce qui inclus forcément des zones de gradient) et à réaliser une opération booléenne *ET* avec les deux résultats (*Process > Image Calculator (AND)*). Il est parfois possible que des zones de bruit résultent de cette opération, ce bruit peut être enlevé en utilisant un *opening-closing* sur un voxel ou en filtrant les plus petits sous volumes avec un critère de taille (à partir du labelling 3D par exemple). Il est d'ailleurs préférable d'utiliser un filtre car celui-ci conserve la morphologie externe de la phase restante. Le résultat de cette étape sera nommé *Mask\_AM*.

Ce volume *Mask\_AM* passe par les mêmes opérations de rotation et redressement que les volumes segmentés afin de s'assurer que les dimensions soient identiques avec le résultat de la macro. Il est nécessaire après cela de seuiller la volume (on conserve typiquement les valeurs entre 200 et 255) afin d'avoir un volume binarisé. Il est possible d'enlever des zones de bruit qui pourraient subsister de la même manière que dans le paragraphe précédent.

Ce volume *Mask\_AM* modifié est ensuite combiné au volume issu de la section A.3 avec une opération booléenne *ET*. Cette étape est optionnelle pour le NMC étant donnée que pour certains volumes le résultat en était moins bon qu'à l'étape précédente, et que le NMC était plutôt bien séparé des gradients en combinant les images SESI et BSE dans ces cas là.

Les étapes des trois paragraphes précédents sont à rééditer mais cette fois-ci concernant la phase de CB/PVdF. Aucune des trois étapes n'est optionnelle quand il s'agit de cette phase, celle-ci ayant une plage de niveau de gris se situant à l'intérieure de celle des gradients. On obtient à la fin un volume qui sera appelé *Mask\_CB*.

Il faut ensuite recomposer le volume final. Pour cela, il faut dilater le volume *Mask\_CB* de 1 pixel et passer la phase de CB/PVdF au niveau de gris final (128 ici).

Ensuite, il faut utiliser le volume *Mask\_AM* pour dilater les bords des clusters sans boucher la porosité interne ni les fissures. Pour cela il faut commencer par dupliquer le volume. Sur l'un appliquer l'opération *Fill Holes* (*Process > Binary > Fill Holes*). Sur l'autre appliquer la même opération avec en plus une dilatation de un pixel. Ensuite, il faut récupérer les bords dilatés en soustrayant les deux volumes (*Process > Image Calculator (Subtract)*) et ajouter le résultat au volume *Mask\_AM* initial.

Il suffit ensuite d'ajouter les volumes issus des deux paragraphes précédents pour obtenir le volume final. Les deux étapes de dilatation précédentes se sont révélées nécessaires pour obtenir



un contact NMC / CB/PVdF cohérent avec ce qui est observé à l'œil sur les volumes FIB/SEM bruts.

## Annexe B

# Compositions massiques des différents volumes de simulation

Cette annexe présente des tableaux avec les compositions massiques des volumes de simulation FFT. Chaque tableau regroupe les informations pour les microstructures numériques issues d'un même volume FIB/SEM.

TABLE B.1 – Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA2

Volume d'origine	Niveau de modification*	Fraction massique de NMC (%)	Fraction massique de CB/PVdF (%)
NA2	0	97,4	2,6
	1	96,7	3,3
	2	95,9	4,1
	3	95,0	5,0
	4	94,4	5,6
	5	93,7	6,3
	6	93,0	7,0
	7	92,5	7,5
	8	91,9	8,1
	9	91,3	8,7
	10	90,8	9,2

\* Étendue de la modification en voxel, une valeur positive indique une dilatation et une valeur négative une érosion.

TABLE B.2 – Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA3

Volume d'origine	Niveau de modification*	Fraction massique de NMC (%)	Fraction massique de CB/PVdF (%)
NA3	0	97,2	2,8
	1	96,6	3,4
	2	96,0	4,0
	3	95,3	4,7
	4	94,8	5,2
	5	94,1	5,9
	6	93,5	6,5
	7	92,9	7,1
	8	92,3	7,7
	9	91,7	8,3
	10	91,2	8,8

\* Étendue de la modification en voxel, une valeur positive indique une dilatation et une valeur négative une érosion.

TABLE B.3 – Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA7

Volume d'origine	Niveau de modification*	Fraction massique de NMC (%)	Fraction massique de CB/PVdF (%)
NA7	0	97,4	2,6
	1	96,1	3,9
	2	95,1	4,9
	3	94,2	5,8
	4	93,6	6,4
	5	93,0	7,0
	6	92,4	7,6
	7	91,9	8,1
	8	91,4	8,6
	9	91,0	9,0
	10	90,6	9,4

\* Étendue de la modification en voxel, une valeur positive indique une dilatation et une valeur négative une érosion.

TABLE B.4 – Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA2b

Volume d'origine	Niveau de modification*	Fraction massique de NMC (%)	Fraction massique de CB/PVdF (%)
NA2b	-2	99,4	0,6
	-1	98,5	1,5
	0	95,7	4,3
	1	94,2	5,8
	2	93,1	6,9
	3	92,1	7,9
	4	91,6	8,4
	5	91,0	9,0
	6	90,6	9,4
	7	90,2	9,8
	8	89,8	10,2
	9	89,5	10,5
	10	89,2	10,8

\* Étendue de la modification en voxel, une valeur positive indique une dilatation et une valeur négative une érosion.

TABLE B.5 – Compositions massiques des volumes de simulation FFT issus de NA7b

Volume d'origine	Niveau de modification*	Fraction massique de NMC (%)	Fraction massique de CB/PVdF (%)
NA7b	-1,5	98,8	1,2
	-1	98,3	1,7
	-0,5	97,3	2,7
	0	96,0	4,0
	1	94,8	5,2
	2	93,9	6,1
	3	93,1	6,9
	4	92,7	7,3
	5	92,2	7,8
	6	91,7	8,3
	7	91,4	8,6
	8	91,1	8,9
	9	90,8	9,2
	10	90,5	9,5

\* Étendue de la modification en voxel, une valeur positive indique une dilatation et une valeur négative une érosion.



# Références bibliographiques

- [ABD 15] ABDALLAH B., WILLOT F., JEULIN D.  
«Stokes Flow Through a Boolean Model of Spheres : Representative Volume Element». *Transport in Porous Media*, vol. 109, n° 3, 2015, p. 711–726.
- [AGR 20] AGRAWAL A.  
«Multiscale architectural characterisation of composite Li-ion electrodes using Broadband Dielectric Spectroscopy». Thèse de doctorat, Universités Paris Sud, Paris Saclay, 2019-2020.
- [AMB 15] AMBOS A., WILLOT F., JEULIN D., TRUMEL H.  
«Numerical modeling of the thermal expansion of an energetic material». *International Journal of Solids and Structures*, vol. 60-61, 2015, p. 125–139.
- [AND 15] ANDRE D., KIM S.-J., LAMP P., LUX S. F., MAGLIA F., PASCHOS O., STIASZNY B.  
«Future generations of cathode materials : an automotive industry perspective». *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 13, 2015, p. 6709–6732.
- [AWA 11a] AWARKE A., LAUER S., PISCHINGER S., WITTLER M.  
«Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO<sub>4</sub> based Li-ion battery cathodes». *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 1, 2011, p. 405–411.
- [AWA 11b] AWARKE A., LAUER S., WITTLER M., PISCHINGER S.  
«Quantifying the effects of strains on the conductivity and porosity of LiFePO<sub>4</sub> based Li-ion composite cathodes using a multi-scale approach». *Computational Materials Science*, vol. 50, n° 3, 2011, p. 871–879.
- [AWA 12] AWARKE A., WITTLER M., PISCHINGER S., BOCKSTETTE J.  
«A 3D mesoscale model of the collector-electrode interface in Li-ion batteries». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, n° 6, 2012, p. A798–A808.
- [AZZ 13] AZZIMONTI D., WILLOT F., JEULIN D.  
«Optical properties of deposit models for paints : full-fields FFT computations and representative volume element». *Journal of Modern Optics*, vol. 60, n° 7, 2013, p. 519–528.
- [BAD 02] BADOT J. C., BIANCHI V., BAFFIER N., BELHADJ-TAHAR N.  
«Dielectric and conductivity spectroscopy of Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>1+x</sub>O<sub>2</sub> in the range of 10-10<sup>10</sup> Hz : polaron hopping». *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 14, n° 28, 2002, p. 6917–6930.
- [BES 17] BESNARD N., ETIEMBLE A., DOUILLARD T., DUBRUNFAUT O., TRAN-VAN P., GAUTIER L., FRANGER S., BADOT J.-C., MAIRE E., LESTRIEZ B.  
«Multiscale Morphological and Electrical Characterization of Charge Transport Limitations to the Power Performance of Positive Electrode Blends for Lithium-Ion Batteries». *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n° 8, 2017.

- [BUR 12] BURDET P.  
 «Three Dimensional Microanalysis by Energy Dispersive Spectrometry : Improved Data Processing». Thèse de doctorat, EPFL, 2012.
- [CAD 19] CADIOU F., ETIEMBLE A., DOUILLARD T., WILLOT F., VALENTIN O., BADOT J.-C., LESTRIEZ B., MAIRE E.  
 «Numerical Prediction of Multiscale Electronic Conductivity of Lithium-Ion Battery Positive Electrodes». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 8, 2019, p. A1692–A1703.
- [CHA 15] CHATROUX D.  
 «Transport électrique routier – Batteries pour véhicules électriques», *Techniques de l'ingénieur*, 2015.
- [CHE 07] CHEN Y.-H., WANG C.-W., LIU G., SONG X.-Y., BATTAGLIA V. S., SASTRY A. M.  
 «Selection of Conductive Additives in Li-Ion Battery Cathodes». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n° 10, 2007, page A978.
- [CHE 12] CHEN-WIEGART Y.-C. K., SHEARING P., YUAN Q., TKACHUK A., WANG J.  
 «3D morphological evolution of Li-ion battery negative electrode  $\text{LiVO}_2$  during oxidation using X-ray nano-tomography». *Electrochemistry Communications*, vol. 21, 2012, p. 58–61.
- [CHE 13] CHEN-WIEGART Y.-C. K., LIU Z., FABER K. T., BARNETT S. A., WANG J.  
 «3D analysis of a  $\text{LiCoO}_2$ - $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  Li-ion battery positive electrode using x-ray nano-tomography». *Electrochemistry Communications*, vol. 28, 2013, p. 127–130.
- [CHE 14] CHEN-WIEGART Y.-C. K., DEMIKE R., ERDONMEZ C., THORNTON K., BARNETT S. A., WANG J.  
 «Tortuosity characterization of 3D microstructure at nano-scale for energy storage and conversion materials». *Journal of Power Sources*, vol. 249, 2014, p. 349–356.
- [CHO 16] CHOI J. W., AURBACH D.  
 «Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities». *Nature Reviews Materials*, vol. 1, n° 4, 2016.
- [CHO 19] CHOUCANE M., RUCCI A., FRANCO A. A.  
 «A Versatile and Efficient Voxelization-Based Meshing Algorithm of Multiple Phases». *ACS Omega*, vol. 4, n° 6, 2019, p. 11141–11144.
- [COO 14] COOPER S., EASTWOOD D., GELB J., DAMBLANC G., BRETT D., BRADLEY R., WITHERS P., LEE P., MARQUIS A., BRANDON N., SHEARING P.  
 «Image based modelling of microstructural heterogeneity in  $\text{LiFePO}_4$  electrodes for Li-ion batteries». *Journal of Power Sources*, vol. 247, 2014, p. 1033–1039.
- [DAD 14] DADKHAH M., TSOTSAS E.  
 «Study of the morphology of solidified binder in spray fluidized bed agglomerates by X-ray tomography». *Powder Technology*, vol. 264, 2014, p. 256–264.
- [DOM 01] DOMINKO R., GABERŠČEK M., DROFENIK J., BELE M., PEJOVNIK S.  
 «A Novel Coating Technology for Preparation of Cathodes in Li-Ion Batteries». *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, n° 11, 2001, page A187.
- [DOU 07] DOUGHERTY R., KUNZELMANN K.-H.  
 «Computing Local Thickness of 3D Structures with ImageJ». *MAM*, vol. 13, n° S02, 2007.
- [EBN 13] EBNER M., GELDMACHER F., MARONE F., STAMPANONI M., WOOD V.  
 «X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes». *Advanced Energy Materials*, vol. 3, n° 7, 2013, p. 845–850.

- [END 11] ENDER M., JOOS J., CARRARO T., IVERS-TIFFÉE E.  
«Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells». *Electrochemistry Communications*, vol. 13, n° 2, 2011, p. 166–168.
- [END 14] ENDER M., JOOS J., WEBER A., IVERS-TIFFÉE E.  
«Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography». *Journal of Power Sources*, vol. 269, 2014, p. 912–919.
- [ETI 17] ETIEMBLE A., BESNARD N., BONNIN A., ADRIEN J., DOUILLARD T., TRAN-VAN P., GAUTIER L., BADOT J.-C., MAIRE E., LESTRIEZ B.  
«Multiscale morphological characterization of process induced heterogeneities in blended positive electrodes for lithium-ion batteries». *Journal of Materials Science*, vol. 52, n° 7, 2017, p. 3576–3596.
- [FEH 12] FEHRENBACH J., WEISS P., LORENZO C.  
«Variational Algorithms to Remove Stationary Noise : Applications to Microscopy Imaging». *IEEE Trans. on Image Process.*, vol. 21, n° 10, 2012, p. 4420–4430.
- [FRA 19] FRANCO A. A., RUCCI A., BRANDELL D., FRAYRET C., GABERSCEK M., JANKOWSKI P., JOHANSSON P.  
«Boosting Rechargeable Batteries R&D by Multiscale Modeling : Myth or Reality?». *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 7, 2019, p. 4569–4627.
- [GAI 14] GAISELMANN G., NEUMANN M., SCHMIDT V., PECHO O., HOCKER T., HOLZER L.  
«Quantitative relationships between microstructure and effective transport properties based on virtual materials testing». *AIChE J.*, vol. 60, n° 6, 2014, p. 1983–1999.
- [GLO 10] GLOVER P. W. J.  
«A generalized Archie’s law for n phases». *GEOPHYSICS*, vol. 75, n° 6, 2010, p. E247–E265.
- [GRI 16] GRILLET A. M., HUMPLIK T., STIRRUP E. K., ROBERTS S. A., BARRINGER D. A., SNYDER C. M., JANVRIN M. R., APBLETT C. A.  
«Conductivity Degradation of Polyvinylidene Fluoride Composite Binder during Cycling : Measurements and Simulations for Lithium-Ion Batteries». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 9, 2016, p. A1859–A1871.
- [GUY 06] GUY D., LESTRIEZ B., BOUCHET R., GUYOMARD D.  
«Critical role of polymeric binders on the electronic transport properties of composites electrode». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 4, 2006, p. A679–A688.
- [HAS 14] HASELRIEDER W., IVANOV S., TRAN H., THEIL S., FROBÖSE L., WESTPHAL B., WOHLFAHRT-MEHRENS M., KWADÉ A.  
«Influence of formulation method and related processes on structural, electrical and electrochemical properties of LMS/NCA-blend electrodes». *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 42, n° 4, 2014, p. 157–174.
- [HIG 17] HIGA K., WU S.-L., PARKINSON D. Y., FU Y., FERREIRA S., BATTAGLIA V., SRINIVASAN V.  
«Comparing Macroscale and Microscale Simulations of Porous Battery Electrodes». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n° 11, 2017, p. E3473–E3488.
- [HOL 13] HOLZER L., WIEDENMANN D., MÜNCH B., KELLER L., PRESTAT M., GASSER P., ROBERTSON I., GROBÉTY B.  
«The influence of constrictivity on the effective transport properties of porous layers in electrolysis and fuel cells». *J Mater Sci*, vol. 48, n° 7, 2013, p. 2934–2952.



- [HOL 17] HOLZER L., PECHO O., SCHUMACHER J., MARMET P., BÜCHI F., LAMIBRAC A., MÜNCH B.  
 «Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part II : pressure-induced water injection and liquid permeability». *Electrochimica Acta*, vol. 241, 2017, p. 414–432.
- [HUT 12] HUTZENLAUB T., THIELE S., ZENGERLE R., ZIEGLER C.  
 «Three-Dimensional Reconstruction of a LiCoO<sub>2</sub> Li-Ion Battery Cathode». *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 15, n° 3, 2012, page A33.
- [HUT 14] HUTZENLAUB T., THIELE S., PAUST N., SPOTNITZ R., ZENGERLE R., WALCHSHOFER C.  
 «Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO<sub>2</sub> cathode». *Electrochimica Acta*, vol. 115, 2014, p. 131–139.
- [INO 17] INOUE G., KAWASE M.  
 «Numerical and experimental evaluation of the relationship between porous electrode structure and effective conductivity of ions and electrons in lithium-ion batteries». *Journal of Power Sources*, vol. 342, 2017, p. 476–488.
- [KAN 03] KANIT T., FOREST S., GALLIET I., MOUNOURY V., JEULIN D.  
 «Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach». *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, n° 13-14, 2003, p. 3647–3679.
- [KAR 12] KAREN CHEN-WIEGART Y.-C., CRONIN J. S., YUAN Q., YAKAL-KREMSKI K. J., BARNETT S. A., WANG J.  
 «3D Non-destructive morphological analysis of a solid oxide fuel cell anode using full-field X-ray nano-tomography». *Journal of Power Sources*, vol. 218, 2012, p. 348–351.
- [KAS 16] KASHKOOLY A. G., FARHAD S., LEE D. U., FENG K., LITSTER S., BABU S. K., ZHU L., CHEN Z.  
 «Multiscale modeling of lithium-ion battery electrodes based on nano-scale X-ray computed tomography». *Journal of Power Sources*, vol. 307, 2016, p. 496–509.
- [KAT 14] KATAYAMA M., SUMIWAKA K., MIYAHARA R., YAMASHIGE H., ARAI H., UCHIMOTO Y., OHTA T., INADA Y., OGUMI Z.  
 «X-ray absorption fine structure imaging of inhomogeneous electrode reaction in LiFePO<sub>4</sub> lithium-ion battery cathode». *Journal of Power Sources*, vol. 269, 2014, p. 994–999.
- [LAG 18] LAGADEC M. F., ZAHN R., MÜLLER S., WOOD V.  
 «Topological and network analysis of lithium ion battery components : the importance of pore space connectivity for cell operation». *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n° 11, 2018, p. 3194–3200.
- [LAN 91] LANTUÉJOUL C.  
 «Ergodicity and integral range». *Journal of Microscopy*, vol. 161, n° 3, 1991, p. 387–403.
- [LAZ 03] LAZARRAGA M. G., MANDAL S., IBAÑEZ J., MANUEL AMARILLA J., ROJO J. M.  
 «LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based composites processed by a chemical-route Microstructural, electrical, electrochemical, and mechanical characterization». *Journal of Power Sources*, vol. 115, n° 2, 2003, p. 315–322.

- [LIG 07] LIGNEEL E., LESTRIEZ B., HUDHOMME A., GUYOMARD D.  
«On the Origin of the Pre-plasticizer Effect of the Composite Electrode for Lithium Batteries». *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, n° 4, 2007, page A122.
- [LIM 12] LIM C., YAN B., YIN L., ZHU L.  
«Simulation of diffusion-induced stress using reconstructed electrodes particle structures generated by micro/nano-CT». *Electrochimica Acta*, vol. 75, 2012, p. 279–287.
- [LIM 14] LIM C., YAN B., YIN L., ZHU L.  
«Geometric Characteristics of Three Dimensional Reconstructed Anode Electrodes of Lithium Ion Batteries». *Energies*, vol. 7, n° 4, 2014, p. 2558–2572.
- [LIU 13] LIU Z., SCOTT CRONIN J., CHEN-WIEGART Y.-C. K., WILSON J. R., YAKAL-KREMSKI K. J., WANG J., FABER K. T., BARNETT S. A.  
«Three-dimensional morphological measurements of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  lithium-ion battery cathodes». *Journal of Power Sources*, vol. 227, 2013, p. 267–274.
- [LIU 16a] LIU H., FOSTER J. M., GULLY A., KRACHKOVSKIY S., JIANG M., WU Y., YANG X., PROTAS B., GOWARD G. R., BOTTON G. A.  
«Three-dimensional investigation of cycling-induced microstructural changes in lithium-ion battery cathodes using focused ion beam/scanning electron microscopy». *Journal of Power Sources*, vol. 306, 2016, p. 300–308.
- [LIU 16b] LIU Z., VERHALLEN T. W., SINGH D. P., WANG H., WAGEMAKER M., BARNETT S.  
«Relating the 3D electrode morphology to Li-ion battery performance; a case for  $\text{LiFePO}_4$ ». *Journal of Power Sources*, vol. 324, 2016, p. 358–367.
- [MAI 07] MAIRE E., COLOMBO P., ADRIEN J., BABOUT L., BIASETTO L.  
«Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 4, 2007, p. 1973–1981.
- [MAI 12] MAIRE E.  
«X-Ray Tomography Applied to the Characterization of Highly Porous Materials». *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 42, n° 1, 2012, p. 163–178.
- [MAS 15] MASSON D., ABDALLAH B., WILLOT F., JEULIN D., MERCADELLI E., SANSON A., CHESNAUD A., THOREL A.  
«Morphological Modelling of a Metal Foam Supported SOFC Configuration». *ECS Transactions*, vol. 68, n° 1, 2015, p. 2951–2960.
- [MAT 75] MATHERON G.  
«Random sets and integral geometry». , 1975.
- [MIS 18] MISTRY A. N., SMITH K., MUKHERJEE P. P.  
«Secondary-Phase Stochastics in Lithium-Ion Battery Electrodes». *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 7, 2018, p. 6317–6326.
- [MOR 18] MORELLY S. L., ALVAREZ N. J., TANG M. H.  
«Short-range contacts govern the performance of industry-relevant battery cathodes». *Journal of Power Sources*, vol. 387, 2018, p. 49–56.
- [NEV 14] NEVERS D. R., PETERSON S. W., ROBERTSON L., CHUBBUCK C., FLYGARE J., COLE K., WHEELER D. R.

- «The Effect of Carbon Additives on the Microstructure and Conductivity of Alkaline Battery Cathodes». *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, n° 10, 2014, p. A1691–A1697.
- [NGA 17] NGANDJONG A. C., RUCCI A., MAIZA M., SHUKLA G., VAZQUEZ-ARENAS J., FRANCO A. A.  
 «Multiscale Simulation Platform Linking Lithium Ion Battery Electrode Fabrication Process with Performance at the Cell Level». *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 23, 2017, p. 5966–5972.
- [noa] «Red Blob Games : Introduction to A\*».
- [noa16] «Towards Low-Emission Mobility Driving the Modernisation of the EU Economy». EPSC Strategic Notes n° 17, 2016, European Commission.
- [noa18] «10 trends reshaping climate and energy». EPSC Strategic Notes, 2018, European Commission.
- [noa19] «Implementation of the Strategic Action Plan on Batteries : Building a Strategic Battery Value Chain in Europe». rapport, 2019, European Commission.
- [PAN 17] PANABIÈRE E., BADOT J.-C., DUBRUNFAUT O., ETIEMBLE A., LESTRIEZ B.  
 «Electronic and Ionic Dynamics Coupled at Solid–Liquid Electrolyte Interfaces in Porous Nanocomposites of Carbon Black, Poly(vinylidene fluoride), and gamma-Alumina». *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 15, 2017, p. 8364–8377.
- [PRI 13] PRILL T., SCHLADITZ K., JEULIN D., FAESSEL M., WIESER C.  
 «Morphological segmentation of FIB-SEM data of highly porous media». *Journal of Microscopy*, vol. 250, n° 2, 2013, p. 77–87.
- [ROB 13] ROBERT D., DOUILLARD T., BOULINEAU A., BRUNETTI G., NOWAKOWSKI P., VENET D., BAYLE-GUILLEMAUD P., CAYRON C.  
 «Multiscale Phase Mapping of LiFePO<sub>4</sub>-Based Electrodes by Transmission Electron Microscopy and Electron Forward Scattering Diffraction». *ACS Nano*, vol. 7, n° 12, 2013, p. 10887–10894.
- [ROB 14] ROBERTS M. R., MADSEN A., NICKLIN C., RAWLE J., PALMER M. G., OWEN J. R., HECTOR A. L.  
 «Direct Observation of Active Material Concentration Gradients and Crystallinity Breakdown in LiFePO<sub>4</sub> Electrodes During Charge/Discharge Cycling of Lithium Batteries». *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 13, 2014, p. 6548–6557.
- [RUC 19] RUCCI A., NGANDJONG A. C., PRIMO E. N., MAIZA M., FRANCO A. A.  
 «Tracking variabilities in the simulation of Lithium Ion Battery electrode fabrication and its impact on electrochemical performance». *Electrochimica Acta*, vol. 312, 2019, p. 168–178.
- [SAN 19] SANGRÓS GIMÉNEZ C., FINKE B., SCHILDE C., FROBÖSE L., KWADÉ A.  
 «Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method». *Powder Technology*, vol. 349, 2019, p. 1–11.
- [SCH 07] SCHAFFER M., WAGNER J., SCHAFFER B., SCHMIED M., MULDER S. H.  
 «Automated three-dimensional X-ray analysis using a dual-beam FIB». *Ultramicroscopy*, vol. 107, n° 8, 2007, p. 587–597.
- [SCI 16] SCIPIONI R., JØRGENSEN P. S., NGO D.-T., SIMONSEN S. B., LIU Z., YAKAL-KREMSKI K. J., WANG H., HJELM J., NORBY P., BARNETT S. A., JENSEN S. H.  
 «Electron microscopy investigations of changes in morphology and conductivity of LiFePO<sub>4</sub>/C electrodes». *Journal of Power Sources*, vol. 307, 2016, p. 259–269.

- [SEI 12] SEID K. A., BADOT J.-C., DUBRUNFAUT O., LEVASSEUR S., GUYOMARD D., LESTRIEZ B.  
«Multiscale electronic transport mechanism and true conductivities in amorphous carbon-LiFePO<sub>4</sub> nanocomposites». *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 6, 2012, p. 2641–2649.
- [SEI 13] SEID K. A., BADOT J. C., DUBRUNFAUT O., CALDES M. T., STEPHANT N., GAUTIER L., GUYOMARD D., LESTRIEZ B.  
«Multiscale electronic transport in Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>1/3-u</sub>Co<sub>1/3-v</sub>Mn<sub>1/3-w</sub>O<sub>2</sub> : a broadband dielectric study from 40 Hz to 10 GHz». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 45, 2013, p. 19790–19798.
- [SEI 15] SEID K.-A., BADOT J.-C., PERCA C., DUBRUNFAUT O., SOUDAN P., GUYOMARD D., LESTRIEZ B.  
«An In Situ Multiscale Study of Ion and Electron Motion in a Lithium-Ion Battery Composite Electrode». *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n° 2, 2015.
- [SHE 10] SHEARING P., HOWARD L., JØRGENSEN P., BRANDON N., HARRIS S.  
«Characterization of the 3-dimensional microstructure of a graphite negative electrode from a Li-ion battery». *Electrochemistry Communications*, vol. 12, n° 3, 2010, p. 374–377.
- [TAM 20] TAMBIO S. J. M.  
«Évaluation des Performances Electrochimiques de Batteries Lithium-ion et Mesure de Leurs Propriétés de Transport par RMN Haut Champ». Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2019-2020.
- [THI 11] THIELE S., ZENGERLE R., ZIEGLER C.  
«Nano-morphology of a polymer electrolyte fuel cell catalyst layer—imaging, reconstruction and analysis». *Nano Res.*, vol. 4, n° 9, 2011, p. 849–860.
- [TJA 18] TJADEN B., BRETT D. J. L., SHEARING P. R.  
«Tortuosity in electrochemical devices : a review of calculation approaches». *International Materials Reviews*, vol. 63, n° 2, 2018, p. 47–67.
- [USS 18] USSEGLIO-VIRETTA F. L. E., COLCLASURE A., MISTRY A. N., CLAVER K. P. Y., POURAGHAJAN F., FINEGAN D. P., HEENAN T. M. M., ABRAHAM D., MUKHERJEE P. P., WHEELER D., SHEARING P., COOPER S. J., SMITH K.  
«Resolving the Discrepancy in Tortuosity Factor Estimation for Li-Ion Battery Electrodes through Micro-Macro Modeling and Experiment». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, n° 14, 2018, p. A3403–A3426.
- [WIE 13] WIEDEMANN A. H., GOLDIN G. M., BARNETT S. A., ZHU H., KEE R. J.  
«Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes». *Electrochimica Acta*, vol. 88, 2013, p. 580–588.
- [WIE 15] WIESER C., PRILL T., SCHLADITZ K.  
«Multiscale simulation process and application to additives in porous composite battery electrodes». *Journal of Power Sources*, vol. 277, 2015, p. 64–75.
- [WIL 11] WILSON J. R., CRONIN J. S., BARNETT S. A., HARRIS S. J.  
«Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO<sub>2</sub> positive electrode». *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 7, 2011, p. 3443–3447.
- [WIL 14] WILLOT F., ABDALLAH B., PELLEGRINI Y.-P.  
«Fourier-based schemes with modified Green operator for computing the electrical response of

- heterogeneous media with accurate local fields». *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 98, n° 7, 2014, p. 518–533.
- [WIL 15] WILLOT F.  
«Fourier-based schemes for computing the mechanical response of composites with accurate local fields». *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 343, n° 3, 2015, p. 232–245.
- [YAN 12] YAN B., LIM C., YIN L., ZHU L.  
«Three Dimensional Simulation of Galvanostatic Discharge of LiCoO<sub>2</sub> Cathode Based on X-ray Nano-CT Images». *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, n° 10, 2012, p. A1604–A1614.
- [Yun 67] YUNG-FANG YU YAO, KUMMER J. T.  
«Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, n° 9, 1967, p. 2453–2475.
- [ZHE 12] ZHENG H., YANG R., LIU G., SONG X., BATTAGLIA V. S.  
«Cooperation between Active Material, Polymeric Binder and Conductive Carbon Additive in Lithium Ion Battery Cathode». *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 7, 2012, p. 4875–4882.
- [ZIE 14] ZIELKE L., HUTZENLAUB T., WHEELER D. R., MANKE I., ARLT T., PAUST N., ZENGERLE R., THIELE S.  
«A Combination of X-Ray Tomography and Carbon Binder Modeling : Reconstructing the Three Phases of LiCoO<sub>2</sub> Li-Ion Battery Cathodes». *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n° 8, 2014, page 1301617.
- [ÇE 12] ÇEÇEN A., WARGO E. A., HANNA A. C., TURNER D. M., KALIDINDI S. R., KUMBUR E. C.  
«3-D Microstructure Analysis of Fuel Cell Materials : Spatial Distributions of Tortuosity, Void Size and Diffusivity». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 3, 2012, p. B299–B307.





## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : CADIOU

DATE de SOUTENANCE : 29 Novembre 2019

Prénoms : François

TITRE : Étude de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives électriques des batteries lithium-ion ; acquisition et simulations sur des microstructures réelles et génération d'architectures numériques

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2019LYSEI108

Ecole doctorale : ED 34 Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

#### RESUME :

Cette étude porte sur la compréhension du lien existant entre l'architecture microstructurelle et les propriétés effectives de conductivité dans les électrodes des batteries Li-ion.

Les batteries Li-ion sont très intéressantes pour des domaines tels que le transport électrique. En effet, elles présentent une grande densité d'énergie et de puissance ce qui en fait de bons substituts pour les moteurs thermiques. Cependant, même si elles sont maintenant assez largement utilisées dans beaucoup de domaines, il y a toujours besoin d'en optimiser les performances. Ceci passe par une meilleure compréhension de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives pour réduire l'écart entre théorie et pratique.

L'attention est portée ici sur les électrodes positives des batteries lithium-ion. Les caractéristiques tridimensionnelles telles que la percolation des phases, leur tortuosité ou encore leurs dimensions caractéristiques ont un fort impact sur les propriétés à l'échelle macroscopique. Leur étude nécessite l'utilisation de techniques d'imagerie 3D comme la tomographie aux rayons X et la tomographie sériée par faisceau d'ions focalisés et MEB (FIB/SEM) pour obtenir des données quantitatives et en interpréter les propriétés de transport de charge.

Ces volumes sont alors traités (segmentation et analyses morphologiques) et utilisés comme base pour des simulations numériques. La méthode FFT (Fast Fourier Transform) avec opérateur de Green « discret » est choisie. Ces simulations permettent, soit de remonter aux propriétés de conduction électrique des phases, à partir de la mesure de la conductivité de l'électrode, par méthode inverse, soit de prédire la conductivité effective de l'électrode, en utilisant des propriétés mesurées expérimentalement sur les phases prises séparément.

Les microstructures 3D numériques peuvent également être altérées afin de prédire l'impact, sur ses propriétés effectives, de changements de composition dans la formulation de l'électrode.

De nouveaux outils consacrés à la meilleure compréhension de la relation entre microstructure, propriétés effectives et performance des batteries lithium-ion sont développés.

#### MOTS-CLÉS :

Batteries Lithium-ion, FIB/SEM, microstructure 3D, simulation numérique, FFT, propriétés effectives, analyse morphologique

#### Laboratoire (s) de recherche :

INSA-LYON, laboratoire Mateis UMR5510, équipe Métal

#### Directeur de thèse:

MAIRE Éric

LESTRIEZ Bernard

#### Président de jury :

MOREAU Philippe

#### Composition du jury :

ROLLAND DU ROSCOAT Sabine

FRANCO Alejandro A.

MOREAU Philippe

VILLANOVA Julie