



LE STOCKAGE DE L'ÉNERGIE *un enjeu mondial*

Le développement des solutions de stockage d'énergie, plus particulièrement les batteries, fait partie des domaines industriels les plus actifs depuis de nombreuses années. A l'heure actuelle, l'enjeu devient plus colossal de jour en jour, avec la croissance exponentielle de la mobilité électrique, des objets connectés et de nos moyens de communication.



Le contexte actuel du stockage de l'énergie

Le principe de base de la batterie électrochimique est de transformer l'énergie électrique en énergie chimique lors de la charge, puis inversement de restituer l'énergie électrique lors de la décharge. C'est le principe exploité dans les batteries au plomb depuis 150 ans. Conçues il y a plus de 30 ans, les batteries Lithium-ion sont aujourd'hui la solution la plus répandue dans de très nombreuses applications. Sa très grande efficacité (3 fois plus de puissance qu'une batterie au plomb de poids identique) et le grand nombre de cycles en font la solution la plus performante à l'heure actuelle. Les problématiques sont cependant nombreuses pour améliorer les produits existants : capacité de stockage, coût de fabrication, sécurité, coût écologique, et bien sûr durée de vie. Les travaux présentés dans ce document se sont penchés sur ces deux derniers points.

Introduction aux batteries *Lithium ion*

Les batteries sont composées d'une multitude de cellules, chacune capable de générer quelques volts. Chaque cellule est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode qui vont échanger des ions : des ions Lithium dans le cas des batteries « Li-ion ». Ces ions proviennent principalement des sels électrolytes présents dans la cellule.

Les ions Li^+ migrent de l'anode vers la cathode pendant la décharge selon un phénomène réversible qui permet de recharger la batterie comme illustré dans les schémas ci-dessous.

Les électrodes des batteries Li-ion sont constituées d'un réseau poreux, formé de particules actives, d'un additif conducteur et d'un liant (binder). La répartition en 3 dimensions de ces 3 composants joue un rôle crucial dans la capacité de charge de la batterie.

L'analyse à très petite échelle des composants chimiques des électrodes est alors une clé essentielle pour améliorer les performances des batteries.

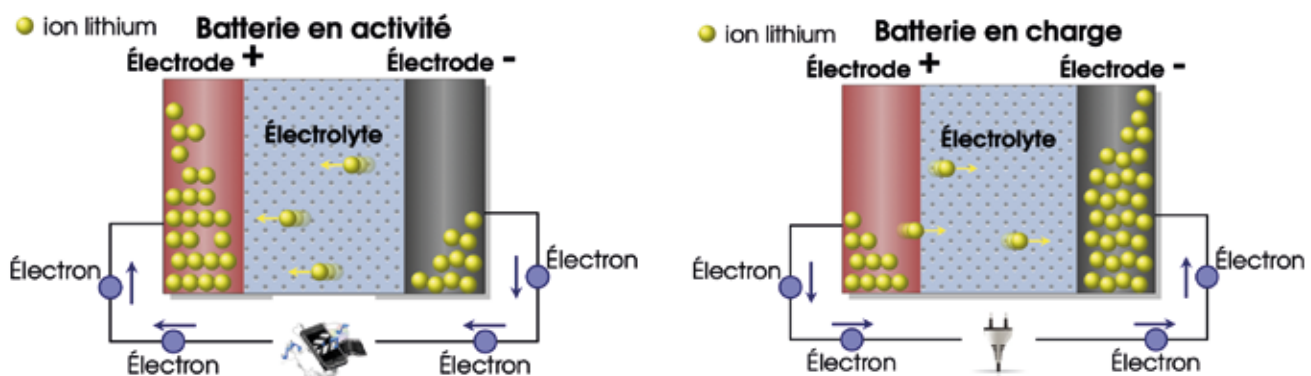


Schéma et principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

Les moyens classiques d'analyse des matériaux aux échelles concernées (microscope électronique, FIB, etc) nécessitent la destruction de l'échantillon et ne permettent pas de suivre l'évolution d'une batterie au fil des cycles. De plus ils fournissent souvent une information bidimensionnelle inadaptée à l'analyse d'un réseau poreux tridimensionnel.



La micro-tomographie par rayons X apporte une solution technique au défi de la compréhension des mécanismes de dégradation des électrodes au fil des cycles :

- La méthode d'acquisition permet de mettre en place des mesures « in situ » pour suivre le phénomène au cours du temps en soumettant la cellule à des cycles de charge/décharge
- Le résultat est un volume de données qui permet l'analyse tridimensionnelle de l'électrode à une échelle inférieure au micron

Les travaux menés par le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon

Le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon (France) est un centre reconnu dans l'analyse des matériaux. L'équipe, emmenée notamment par Eric Maire, a fait partie des laboratoires pionniers dans l'utilisation de la microtomographie par rayons X pour la caractérisation des matériaux, via les sources synchrotrons, puis à l'aide d'équipements de laboratoire. Le tomographe RX Solutions EasyTom 160 installé à Lyon en 2013 a permis d'atteindre en laboratoire des résolutions proches de celles des lignes de microtomographie synchrotron comme l'ESRF à Grenoble, le SLS en Suisse ou Soleil à Paris, avec un accès plus large que dans ces grands instruments.

Les travaux de doctorat de Victor Vanpeene, menés conjointement avec l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS) de Varennes au Canada, ont permis des avancées dans 2 domaines différents:

Procédé de fabrication des électrodes

Jusqu'à présent, les électrodes des batteries Li-ion utilisent une formulation basée sur un liant organique (PVDF) soluble uniquement dans un solvant reconnu comme hautement cancérigène et toxique (NMP). De nombreux travaux ont pour but de remplacer le liant par une solution moins polluante. Dans les travaux de Victor Vanpeene, le liant utilisé est un composé soluble dans l'eau : carboxyméthyl cellulose ou CMC. Les résultats ont montré que les performances obtenues avec des particules actives comme le silicium associées au CMC

peuvent être supérieures aux cellules actuelles, en plus d'être moins polluantes ! Une difficulté apparaît cependant au moment du dépôt sur le substrat poreux carboné : ce dernier étant hydrophobe, un processus classique produit des agglomérats de Silicium très néfastes à l'efficacité de la cellule. L'analyse par microtomographie par rayons X au laboratoire a permis d'identifier le meilleur procédé de fabrication.

Dégradation des électrodes en cours de cycle charge / décharge

Les caractéristiques en fonctionnement de la cellule étant liées à la composition du réseau poreux de l'électrode, on observe la dégradation de celle-ci en suivant les phénomènes d'expansion/contraction, de dégazage, de formation de fissures et décohésion tout au long des phases de charge et décharge.

Le matériel testé Cellule Li-ion

Les particules actives de Silicium sont obtenues par broyage de poudre pendant 20 heures sous atmosphère contrôlée puis incorporées à une solution pâteuse avec le liant et l'additif conducteur. Le diamètre moyen des particules de Silicium dans le mélange final est de 0,8 μm . L'électrode est déposée sur un substrat en papier carbone au lieu d'un métal, principalement pour éviter les artefacts métalliques qui surviennent en tomographie en présence d'un matériel très dense comme le cuivre.

La contre électrode est composée de lithium métal et ces deux électrodes sont séparées par un séparateur fibreux imbibé d'électrolyte qui est un sel de lithium (LiPF₆) dissous dans une solution organique. L'ensemble obtenu correspond à une demi-cellule.

L'électrode analysée est composée de :
- 80 % de particules actives en Silicium
- 12 % d'additif conducteur
- 8 % de liant

Le matériel utilisé *EasyTom 160*

Le tube à rayons X se compose d'un générateur électrique et un canon à électrons dit « nanofoyer ». Le très haut niveau de focalisation du faisceau d'électron et la finesse de la cible permettent d'obtenir un foyer de rayons X de très petites dimensions et séparer des lignes de l'ordre de 300 nm. La cible en Tungstène est déposée sur une fenêtre de diamant afin d'obtenir un foyer d'une brillance plus élevée. La conception du tube assure stabilité thermique et électrique qui sont nécessaires aux acquisitions tomographiques submicroniques.

La platine de rotation à air extrêmement précise ainsi que l'utilisation de différents capteurs permettent d'obtenir des reconstructions tomographiques à très haute résolution d'excellente qualité.



Microtomographe EasyTom 160

Le microtomographe EasyTom 160 est l'équipement le plus résolu de la gamme des machines RX Solutions

Le capteur plan produit des images remarquables avec des temps d'acquisition assez réduits y compris à des résolutions submicroniques, mais impose une dimension d'échantillon de quelques millimètres au plus pour placer l'axe de rotation au plus près du tube.

La caméra CCD permet, grâce à une taille de pixel inférieure à 10 μm , d'atteindre des tailles de voxels de quelques centaines de nanomètres, y compris avec des contraintes d'encombrement plus fortes de l'échantillon comme c'est le cas avec un environnement in situ. Cette caméra est utilisée pour tous les résultats présentés.

La cabine de l'EasyTom 160 est à la fois compacte pour une installation dans un laboratoire de petite taille et spacieuse pour permettre la mise en place de l'environnement échantillon. La large porte d'accès facilite les opérations d'installation.

Enfin, le pilotage du tomographe par le logiciel X-Act offre la souplesse et la finesse de réglage indispensables à la réalisation d'expériences de ce type.

Méthodologie de la tomographie

L'électrode est placée dans une cellule électrochimique afin d'appliquer les cycles de charge/décharge en place dans le tomographe et de réaliser plusieurs acquisitions par cycle. La cellule est maintenue dans un cylindre en PTFE de diamètre extérieur 1,2 mm. Le faible diamètre permet de placer la cellule au plus près du tube afin de réduire les temps de scan et optimiser le rapport signal sur bruit.

L'analyse de la dégradation de l'électrode au fil du cycle nécessite un temps d'acquisition suffisamment court pour capter la dégradation à un instant T et répéter l'opération un grand nombre de fois. Dans le même temps, la très petite taille des phases recherchées, ainsi que les faibles différences d'absorption entre ces phases nécessitent une résolution élevée et un contraste suffisant. Plusieurs scans ont été réalisés afin d'identifier les conditions de scan minimum permettant la segmentation des différentes phases de l'électrode.

Avec l'appui de Jérôme Adrien et Joël Lachambre, Victor Vanpeene a mis au point les conditions d'acquisition et de reconstruction sur l'EasyTom au laboratoire MATEIS

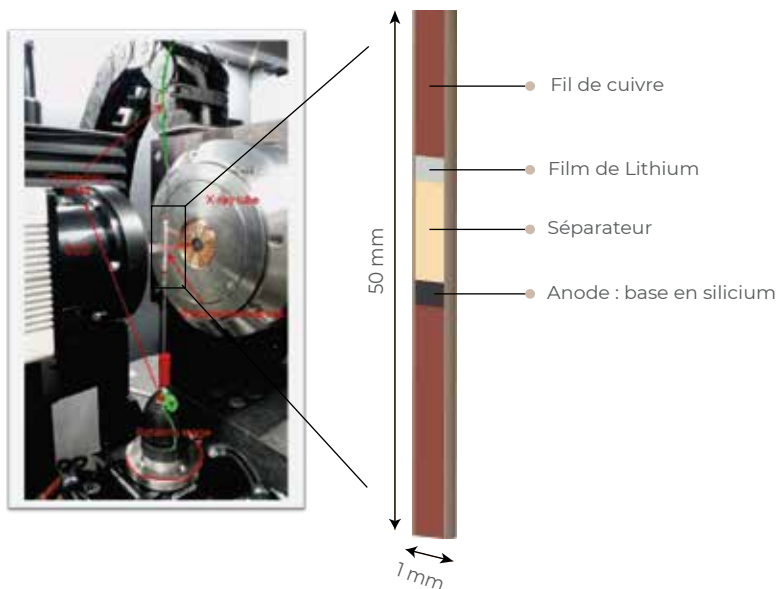
Les conditions d'acquisition choisies sont les suivantes :

conditions de scan ID	équipement	tension d'accélération	taille de voxels	temps d'acquisition	volume reconstruit
#1	EasyTom 160	76 kV	700 nm	55 min	1358 x 1358 x 200 μ m
#2	EasyTom 160	76 kV	800 nm	55 min	1358 x 1358 x 200 μ m
#3	EasyTom 160	76 kV	800 nm	17 min	1358 x 1358 x 200 μ m

L'algorithme de reconstruction utilisé est une rétroprojection filtrée implémentée dans le logiciel RX Solutions X-Act UniCT

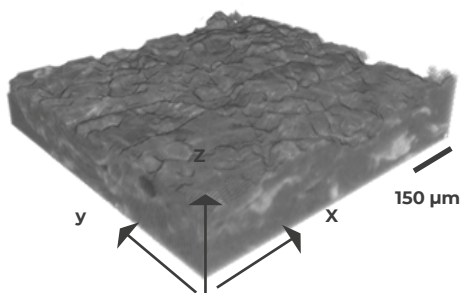
Les conditions de cyclage utilisées sont fixées pour un temps de cycle total de 18 heures, 9 heures pour chaque phase (soit un cycle dit C/9). Cette cinétique doit permettre de réaliser plusieurs tomographies par cycle pour observer l'évolution de l'électrode. Les conditions d'acquisition #3 ont permis d'effectuer une mesure toutes les heures soit 18 scans sur un cycle.

Scan de l'électrode dans le tomographe par rayons X. L'électrode est placée dans une cellule électrochimique afin d'appliquer des cycles de charge & décharge



Résultats tomographiques

Les tomographies obtenues sur l'échantillon représentent un volume de 1 mm x 1 mm x 0.16 mm. Ces dimensions conséquentes permettent de réaliser, sur un volume représentatif, des analyses en 3 dimensions sur le réseau formé par les 3 composants de l'électrode.



Visualisation 3D du volume obtenu par microtomographie par rayons X sur l'EasyTom 160 au laboratoire MATEIS



Visualisation 3D des couches internes d'une batterie, avec mise en évidence du phénomène de gonflement des électrodes.



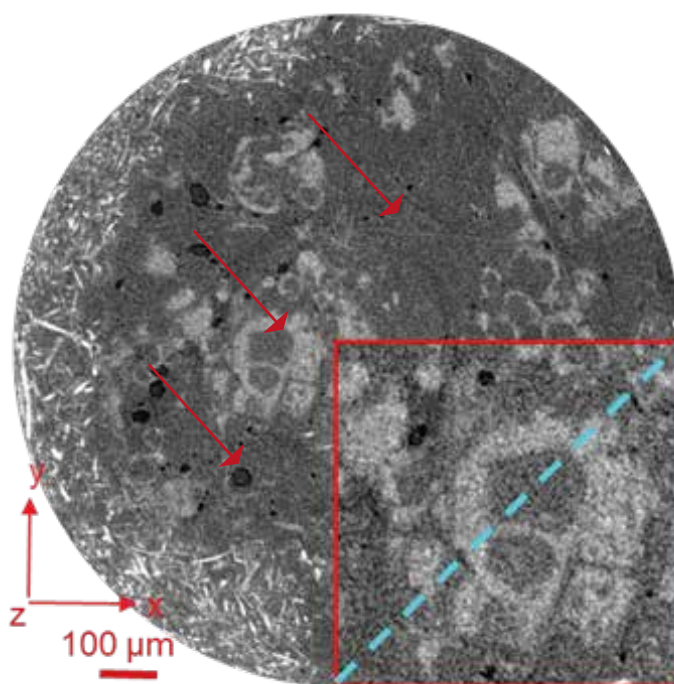
Visualisation 3D du volume obtenu par microtomographie d'une batterie d'appareil photo

Sur la coupe tomographique ci-contre, on identifie dans les régions plus claires les zones riches en Silicium, traduisant une atténuation aux rayons X plus élevée.

Les porosités sont à l'inverse les zones les plus sombres, le gaz qui les compose étant très peu dense et donc très faiblement atténuant. Quelques fibres de carbone du papier utilisé pour le substrat sont visibles mais difficiles à différencier du liant et de l'additif du fait de la valeur très proche de l'atténuation de ces phases toutes composées de carbone.

Les zones les plus claires correspondent aux zones riches en Silicium. A l'inverse les zones les plus noires indiquent la présence de bulles de gaz. La matrice composée du liant, de l'additif et du substrat présente peu de contraste, dans la mesure où les niveaux d'atténuation aux rayons X sont très proches.

Le niveau de bruit relativement élevé dans l'image est dû aux conditions d'essais in situ et un temps d'acquisition délibérément assez court.



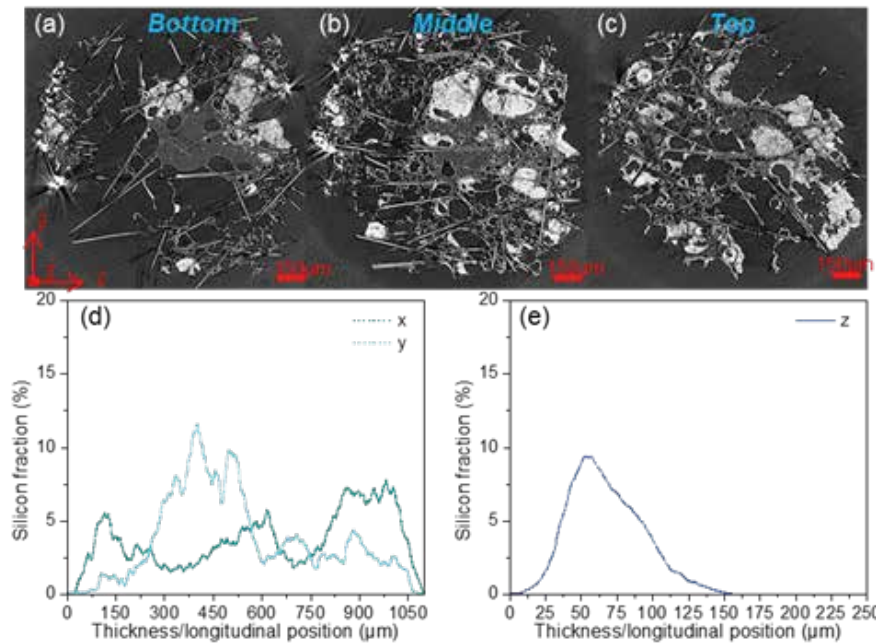
Les zones les plus claires correspondent aux zones riches en Silicium. Les zones les plus noires indiquent la présence de bulles de gaz. Les niveaux d'atténuation aux rayons X sont très proches. Le niveau de bruit relativement élevé dans l'image est dû aux conditions d'essais «in situ» et un temps d'acquisition délibérément assez court.

Procédé de fabrication des électrodes

Lors de la fabrication de l'électrode, une répartition homogène des particules actives dans la matrice poreuse offre de meilleures performances grâce à une meilleure circulation des ions ainsi qu'une réaction (gonflement, etc) globalement plus homogène de l'électrode ce qui contribue à son bon fonctionnement. Les scans à très haute résolution obtenus sur le tomographe du laboratoire MATEIS ont permis de qualifier différents procédés de fabrication des électrodes : après traitement et segmentation des images tomographiques, on extrait la répartition du Silicium dans le volume.

Le procédé A utilise une solution purement aqueuse lors de la fabrication de la pâte, tandis que le procédé B utilise un mélange composé de 10% d'isopropanol.

Process A



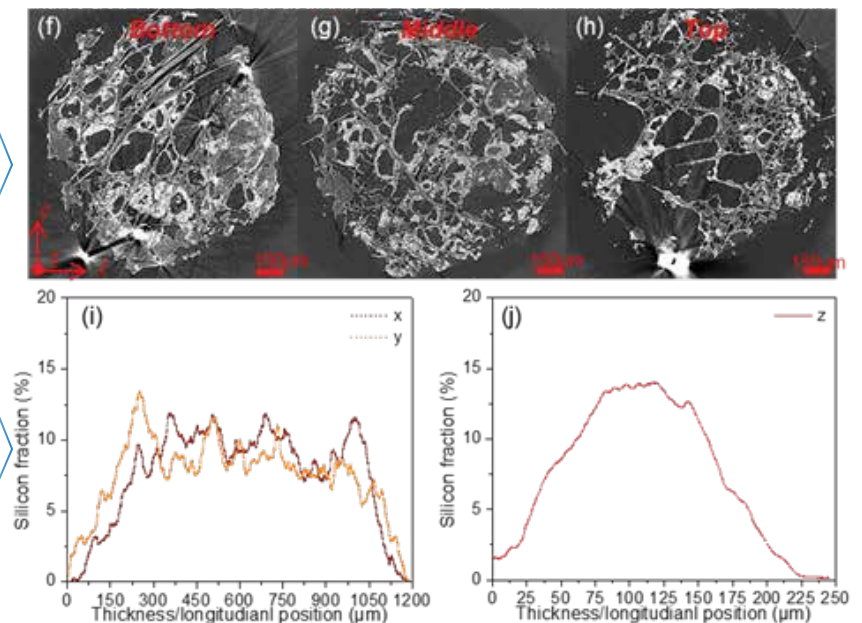
Coupes tomographique transverses de l'électrode obtenue avec le procédé A. Condition de scan #1. Les agglomérats de Silicium sont très visibles sous la forme de gros grains blancs

Courbe de fraction de Silicium calculée à partir du volume tomographique en fonction de la position dans le volume. La répartition est très hétérogène en particulier dans l'épaisseur de l'électrode

Coupes tomographique transverses de l'électrode obtenue avec le procédé B. Condition de scan #1. Le Silicium est réparti en petits grains blancs ou autour des porosités

Courbe de fraction de Silicium calculée à partir du volume tomographique en fonction de la position dans le volume. La répartition est assez homogène dans les 3 directions

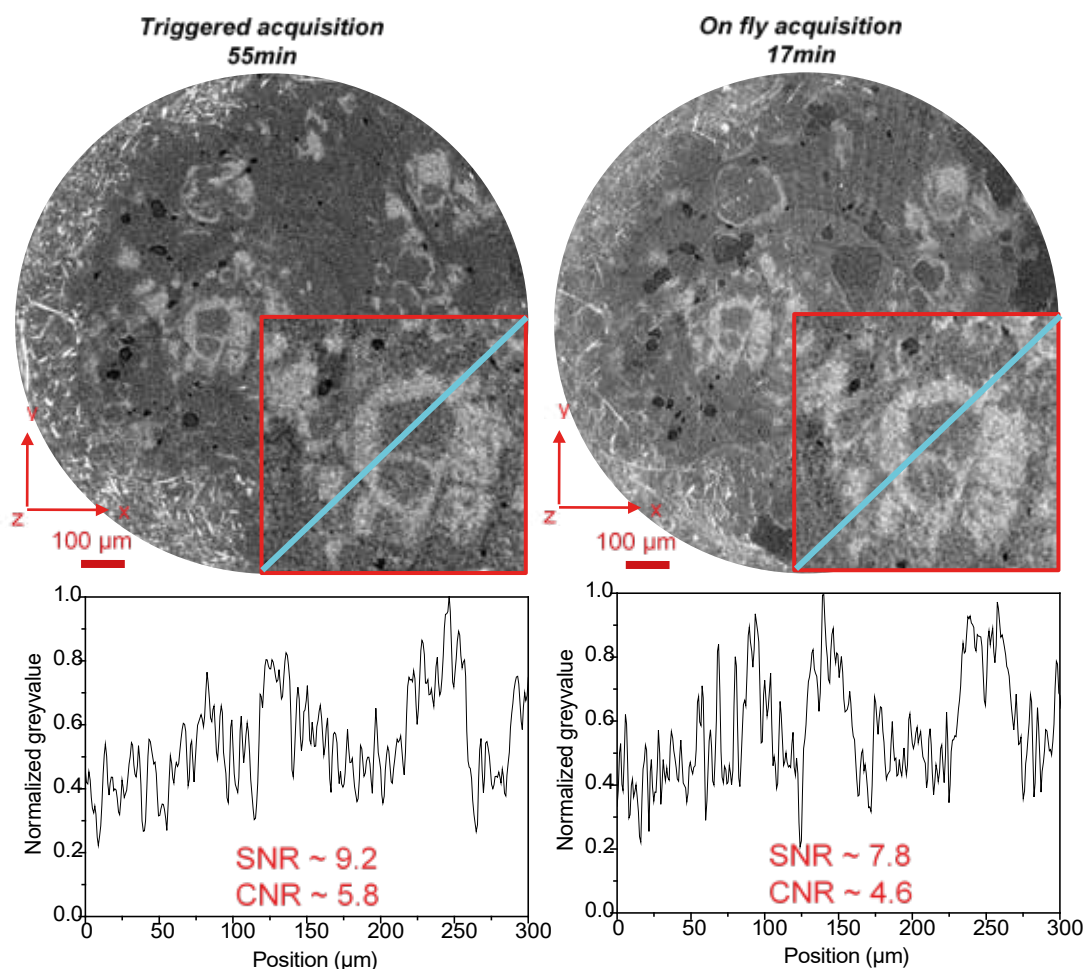
Process B



Dégradation des électrodes en cours de cycle charge / décharge

Afin de réduire le temps d'acquisition, les paramètres d'acquisition ont été travaillés par l'équipe. Les résultats présentés dans la figure suivante sont obtenus en utilisant un mode d'acquisition en rotation continue au lieu du mode pas à pas et en supprimant le moyennage des projections. On démontre qu'une acquisition de 17 minutes présente les niveaux de contraste suffisants pour permettre la segmentation des phases riche en Silicium. A savoir que 55 minutes est déjà un temps d'acquisition assez faible pour un tomographe de laboratoire à une résolution inférieure au micron.

La réduction à 17 minutes tout en maintenant une qualité suffisante d'acquisition représente une avancée significative qui ouvre la voie aux analyses in situ et à la caractérisation de l'électrode à différentes étapes de chaque phase de charge et décharge. Ce type d'analyse était jusque-là presque exclusivement réservé à des expériences en synchrotron.



Comparaison des coupes transverses obtenues avec temps d'acquisition de 55 et 17 min respectivement. L'analyse du rapport signal sur bruit (SNR) et contraste sur bruit (CNR) montre le faible écart entre les résultats des deux mesures. Il est donc possible de réduire à 17 min le temps d'acquisition.

Les résultats suivants sont extraits de l'expérience in situ menée sur la cellule au cours du premier cycle. Une série de 18 tomographies a été réalisée pendant le cycle. Les coupes ci-dessous correspondent à 5 phases de ce premier cycle de charge/décharge

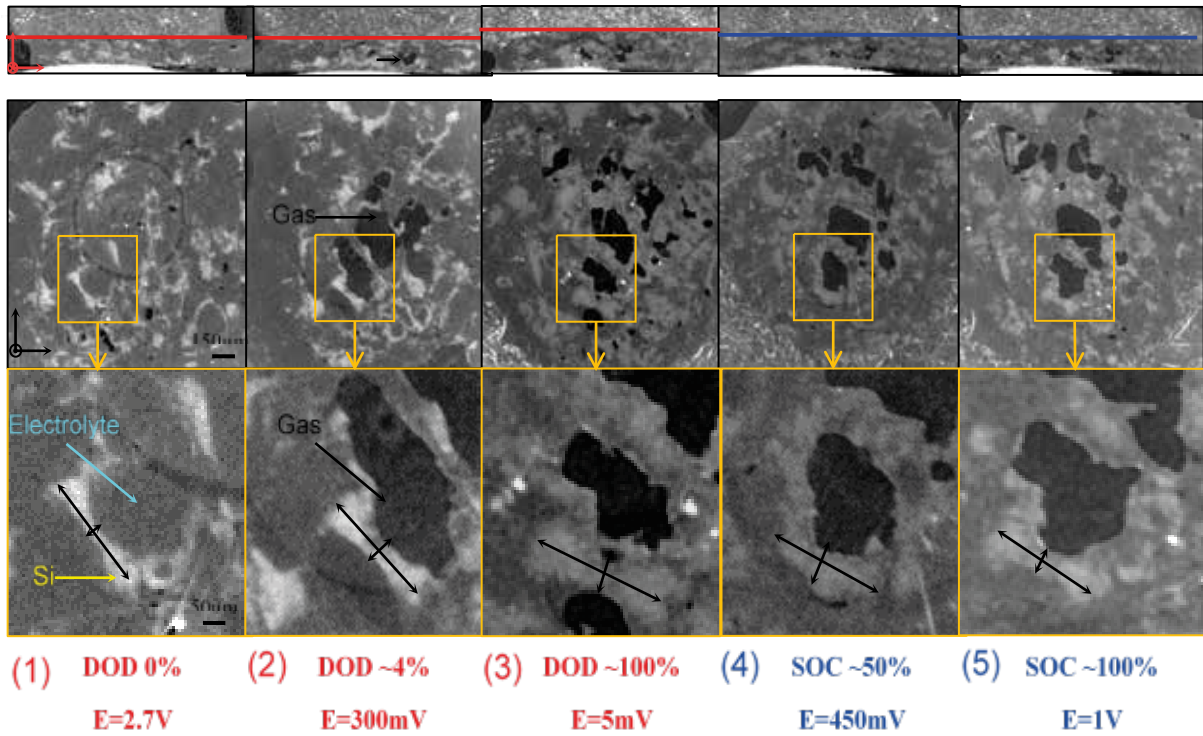
Gonflement

La première coupe réalisée à l'état initial présente peu de porosités et la présence d'électrolytes. Au fil de la charge la quantité de porosités créées par les dégazages augmente, faisant augmenter le volume de l'électrode : on voit ainsi remonter sur la coupe verticale (ligne supérieure) la ligne rouge pointillée de démarcation de l'électrode avec le séparateur.

La courbe obtenue à partir de l'ensemble des mesures montre que l'augmentation d'épaisseur est relativement linéaire et atteint 60% à la fin de la charge (courbe rouge). En revanche la contraction lors de la décharge n'est pas totale : une dilatation irréversible de 20% subsiste. Sur toute la durée de l'expérience la dilatation est quantifiée dans les 3 directions grâce au volume 3D.

Lithiation

On observe également sur les trois premières acquisitions (colonnes 1 à 3) une diminution du niveau de gris des particules de Silicium. Ceci correspond directement à l'évolution chimique de celles-ci : le phénomène de lithiation transforme le Silicium en Silicium lithié, 3 fois moins absorbant. On observe directement la combinaison des ions Li⁺ avec le silicium pendant la charge de la batterie.



Coupes tomographique obtenues en conditions in situ sur le microtomographe EasyTom 160 du laboratoire MATEIS à Lyon. Ligne du haut: coupe verticale dans la cellule. La ligne pointillée localise l'interface entre l'électrode et le séparateur. Lignes suivantes : coupe horizontale dans l'électrode. De gauche à droite : Premier cycle de décharge/recharge de la cellule à environ 0%, 5% et 100% de la charge, 50% et 100% de la décharge.

Sur les coupes obtenues à la fin du cycle, on observe un niveau de gris moins élevé pour les particules de Silicium qu'à l'état initial, ce qui corrobore la non réversibilité totale des phénomènes chimiques.

Fissures

On peut également deviner des délaminations entre le Silicium et le reste de la matrice, mais la qualité des images en condition in situ est insuffisante pour une quantification. Il serait intéressant de refaire une acquisition ex situ sur le tomographe, pour évaluer cet aspect. En effet la mise en solution dans la cellule diminue les phénomènes de contraste de phase, qui bien que faibles sur un équipement de laboratoire sont présents et peuvent permettre de visualiser de tels détails.

L'utilisation d'un microtomographe de laboratoire a été validée pour l'analyse de la microstructure des matériaux dans des cellules Li-ion avec électrode en Silicium, à la fois pour des analyses ex situ sur un échantillon inerte et pour des expériences in situ. Il est ainsi possible de quantifier avec l'EasyTom 160 la répartition tridimensionnelle du Silicium dans l'électrode, et observer un certain nombre de phénomènes de dégradation au cours d'un cycle.

Cette avancée permet aux laboratoires et centres de recherche d'accélérer significativement leurs travaux tout en s'appuyant toujours sur les sources synchrotrons lorsque les limites des équipements de laboratoire sont atteintes.

Pour aller plus loin :

https://www.researchgate.net/publication/326989238_Characteriation_of_the_3D_microstructure_of_battery_electrodes_by_in_situ_X-ray_tomography_Application_to_a_Si-based_anode_for_Li-ion_batteries

**TOMOGRAPHIE INDUSTRIELLE A
RAYONS X
EQUIPEMENTS DE HAUTE PERFORMANCE**

RX Solutions conçoit et fabrique des systèmes innovants d'imagerie non-destructive par rayons X. Nous disposons également d'un service de prestations spécialisé dans l'inspection par rayons X.

La gamme d'équipements RX Solutions couvre l'ensemble des applications à la fois industrielles et de recherche de micro et nano-tomographie.

Découvrez en plus sur RX Solutions à l'adresse suivante: www.rx-solutions.com et suivez nous sur Instagram [@rx.solutions](https://www.instagram.com/rx.solutions).



24 bis Rue Uranus - ZAC Altais
FR - 74650 Chavanod
+ 33 4 50 67 39 52
sales@rx-solutions.com
www.rx-solutions.com