



HAL
open science

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

François Cadiou, François Willot, Bernard Lestriez, Jérôme Adrien, T. Douillard, O Valentin, E. Maire

► To cite this version:

François Cadiou, François Willot, Bernard Lestriez, Jérôme Adrien, T. Douillard, et al.. Étude de l'impact de la microstructure sur les propriétés électriques des batteries lithium-ion : simulations de microstructures réelles et génération d'architectures numériques. Colloque national MECAMAT “ Matériaux Numériques ”, Jan 2018, Aussois, France. hal-01965255

HAL Id: hal-01965255

<https://hal.science/hal-01965255v1>

Submitted on 25 Dec 2018

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.

ÉTUDE DE L'IMPACT DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES BATTERIES LITHIUM-ION ; SIMULATIONS DE MICROSTRUCTURES RÉELLES ET GÉNÉRATION D'ARCHITECTURES NUMÉRIQUES

François Cadiou ^a, F. Willot ^b, B. Lestriez ^c, J. Adrien ^a, T. Douillard ^a, O. Valentin ^d, E. Maire ^a

^a Laboratoire Mateis INSA Lyon, francois.cadiou@insa-lyon.fr, jerome.adrien@insa-lyon.fr, thierry.douillard@insa-lyon.fr, eric.maire@insa-lyon.fr ; ^b Laboratoire CMM Mines Paris,

francois.willot@mines-paristech.fr ; ^c Laboratoire IMN, Bernard.Lestriez@cnsr-imn.fr ; ^d Aurock, valentin@aurock.fr

Mots-clefs : Batterie, Li-ion, Microstructure, 3D, Propriétés effectives, FIB/SEM, Tomographie, Simulations numériques, FFT

1 Résumé

Cette étude financée par l'ANR (projet Pepite), porte sur la compréhension du lien existant entre l'architecture microstructurale et les propriétés effectives comme la conductivité (électrique et ionique) dans les cathodes des batteries Li-ion. Les matériaux considérés pour ces électrodes sont un mélange de NMC avec du liant polymère (PVdF) additionné de noir de carbone. Pour cela, des méthodes comme la tomographie à rayons X (RX) et la tomographie sériée par faisceau d'ions focalisés et MEB (FIB/SEM) sont utilisées pour obtenir des microstructures en 3D qui sont ensuite analysées et utilisées comme base pour des simulations numériques.

2 Introduction

Les batteries Li-ion sont très intéressantes pour des domaines tels que le transport électrique (véhicules à batteries électriques, hybrides électriques...). 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'optimiser les performances (autonomie faible des véhicules électriques). Ceci passe par une meilleure compréhension de l'impact de la microstructure sur les propriétés effectives (écart important entre la théorie et la pratique).

3 Principe de fonctionnement des cathodes

Les cathodes étudiées ici constituent la borne positive de la batterie lors du processus de décharge, i.e. le site de la réduction. Il s'agit en général d'un composite poreux constitué de particules d'oxyde métallique (le matériau actif AM) comprenant du lithium liées entre elles par un liant polymère (généralement du PVdF) additionné de noir de carbone. En fonctionnement, les pores sont remplis par un électrolyte permettant le transport des ions lithium nécessaires à la réaction, le transport des électrons se produit via les particules de AM et le PVdF dopé.

4 Les techniques d'imagerie 3D employées

Il est très important dans cette étude d'utiliser des techniques d'acquisition en 3D car les caractéristiques des microstructures ont un aspect tridimensionnel complexe (porosité, tortuosité, percolation...) et ces propriétés géométriques ne sont que partiellement décrites par des études en 2D. Plusieurs techniques sont ainsi envisagées : la tomographie RX de laboratoire ; la tomographie RX synchrotron et la tomographie FIB/SEM.

4.1 La tomographie RX

La tomographie RX est une technique d'imagerie 3D non destructive qui utilise une succession de radiographies (schémas d'absorption) sous différents angles d'un échantillon. Les techniques de laboratoire et synchrotron diffèrent principalement par leur source, la puissance du rayonnement, la forme du faisceau et la résolution atteignable. La première possède un faisceau conique moins puissant avec des résolutions plus faibles (jusqu'à

0,3 μm de taille de voxel au laboratoire MATEIS) alors que le faisceau parallèle et plus puissant de la deuxième lui permet d'obtenir de meilleures résolutions (jusqu'à 0,16 μm) ainsi qu'un contraste de phase prononcé. Ces techniques ne permettent cependant pas d'observer la phase carbonée (PVdF et noir de carbone) qui ne présente pas assez de contraste d'absorption avec la porosité.

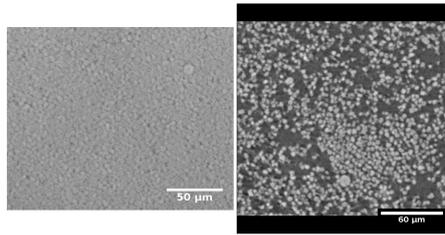


FIGURE 1 – Exemple d'images issues de la tomographie RX de laboratoire (à gauche, électrode) et synchrotron (à droite, poudre de matériau actif brut), les deux images ont été prises avec la même résolution de 0,3 μm /voxel.

4.2 La tomographie FIB/SEM

Dans la tomographie FIB/SEM, il s'agit d'utiliser de manière couplée une colonne ionique et une colonne d'imagerie électronique afin de pouvoir imager un volume en enlevant successivement de fines couches de matière avec la prise de clichés au MEB entre chaque ablation. Cette technique est bien entendu destructive mais elle permet d'obtenir finement le détail de la microstructure et d'en distinguer toutes les phases. Les volumes imagés sont de l'ordre de 10x10x10 μm^3 avec une résolution des voxels de 10nm.

Comme il est visible sur la figure 2, différents artefacts rendent la segmentation des volumes compliquée. L'effet de drapé est dû au polissage FIB et l'imagerie électronique induit un effet dit "shine through" qui doivent être éliminés pour pouvoir exploiter les volumes. Il existe certains outils et algorithmes qui permettent d'aider dans ces procédés.

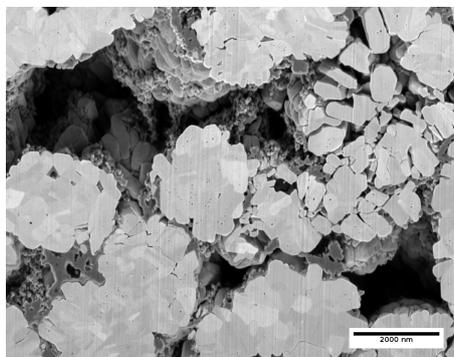


FIGURE 2 – Image du volume brut de FIB/SEM pour une cathode, en gris clair le matériau actif, gris foncé la phase carbonée.

5 Analyses et simulations numériques

Les volumes obtenus sont ensuite traités et utilisés comme bases dans des simulations numériques pour déterminer leur conductivité effective. Trois types de simulations peuvent alors être employés pour cela, la Fast Fourier Transform (FFT), la méthode des éléments finis (FEM) et la méthode des éléments discrets (DEM). L'utilisation de ces trois méthodes combinées apporte une complémentarité qui doit permettre de tirer le meilleur parti des résultats de simulation.

Des simulations réalisées avec la FEM et la FFT montrent que l'utilisation de différentes techniques est intéressant du point de vue de la comparaison des résultats ou des contraintes de mise en place. De plus, ces simulations

peuvent permettre d'extraire certaines propriétés physiques des phases, difficilement mesurables, via une étude comparative d'avec les mesures de propriétés effectives. Enfin, comme l'on a accès à la microstructure 3D réelle, il est également possible de faire varier numériquement certaines propriétés géométriques, les fractions volumiques par exemple. Cela permet d'étudier numériquement de nouvelles architectures et leur impact sur la conductivité effective afin de déterminer un optimum théorique. La question de la représentativité des volumes utilisés peut aussi être examinée par ce biais.

Les modèles utilisant la DEM sont encore à développer.

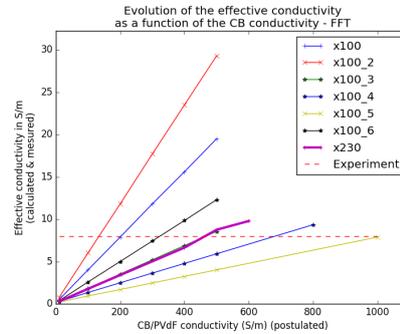


FIGURE 3 – Exemple de résultats de FFT montrant l'impact de la microstructure sur la conductivité effective pour des volumes test.

6 Conclusion

Les cathodes des batteries Li-ion présentent une microstructure multiphasée et poreuse complexe qui a un véritable impact sur les propriétés effectives de conduction. Trois techniques ont été utilisées pour imager en 3D les microstructures et différents outils de simulation sont mis en place pour effectuer les calculs de conductivité effective.

Références

- [Etiemble and et al.(2016)] Etiemble A, et al. (2016). Multiscale morphological characterization of process induced heterogeneities in blended positive electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Matter Science*.
- [Prill and et al.(2013)] Prill T, et al. (2013). Morphological segmentation of FIB/SEM data highly porous media. *Journal of Microscopy* 250 :77–87.
- [Fehrenbach and et al.(2012)] Ferhenbach J, et al. (2012). Variational algorithms to remove stationary noise. Application to microscopy imaging. *IEEE Transactions on Image Processing*, Institute of Electrical and Electronics Engineers 21 :4420–4430.
- [Willot and et al.(2014)] Willot F, et al. (2014). 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 :518–533.
- [Ferré(2015)] Ferré A (2015). Elaboration et caractérisation 3D de l'endommagement dans les composites amorphes-cristallins métalliques. Ph.D. thesis, Mateis Metal, INSA Lyon.
- [Roussel and et al.(2015)] Roussel D, et al. (2015). Effective transport properties of 3D multicomponent microstructures with interface resistance. *Computational Materials Science* 96.

7 Remerciements

Remerciements à l'ANR pour le financement sur le projet Pepite, ANR-15-CE05-0001.