

Numérisation d'électrodes poreuses en or par analyse FIB-SEMA. Baux¹, G. Couégnat¹, D. Lasseux², A. Kuhn³, N. Mano⁴, G. Vignoles¹baux@lcts.u-bordeaux.fr¹LCTS, 33600 Pessac, France²I2M, 33410 Talence, France³ISM, 33410 Talence, France⁴CRPP, 33600 Pessac, France

Résumé : Le développement de batteries bio-enzymatiques et de bio-capteurs est un domaine extrêmement prometteur car ces objets allient l'utilisation d'énergies alternatives à une miniaturisation poussée. Les applications sont nombreuses en tant que microsystèmes comme : capteurs électroanalytiques, alimentation électrique pour dispositifs actifs ou passifs implantables dans le corps humain (pompes, valves, actionneurs, ...). Ces biocomposants peuvent être fabriqués à partir de milieux à porosité contrôlée au sein desquels les réactions rédox hétérogènes prennent place pour assurer la conversion d'énergie chimique en énergie électrique ou réciproquement. L'idéal est de combiner une grande surface développée par unité de volume à une bonne accessibilité des espèces chimiques arrivantes et partantes, mais ces deux prérequis sont antagonistes. Cette question d'optimisation n'a pour l'instant pas été abordée de façon systématique et rationalisée. Le projet « MOMA : Modeling of porous electrodes for an Optimized MATERIAL design » consiste à utiliser une méthode de type "bottom-up" (micro-macro) pour optimiser le design d'électrodes poreuses en or destinées à équiper des bio-systèmes. L'objectif est ici d'élucider la dépendance des caractéristiques de l'électrode vis-à-vis de sa microstructure, dépendance ensuite exploitée pour optimiser l'architecture porale. On propose pour cela une approche dite de « matériau virtuel », basée sur une caractérisation fine des éléments structuraux et morphologiques des électrodes, permettant ensuite de générer des domaines de calcul adéquats pour la simulation du transfert et des réactions électrochimiques. Le travail commence par une préparation des milieux poreux par une méthode de réplique d'empilements réguliers de nano-billes de silice, donnant une structure de type « opale inverse » ; ensuite, une acquisition d'images est faite sur ces milieux pour alimenter les calculs. Comme les tailles de pores sont entre 10 et 100 nm, le faisceau d'ions focalisé couplé à la microscopie électronique à balayage (FIB-SEM) semble la méthode la plus adaptée [1]. L'application de cette méthode a été concluante pour l'étude d'une électrode poreuse de pile à combustible avec des pores allant de 5 à 200 nm [2]. Une étape de traitement d'images [3] et de reconstruction 3D avec des logiciels spécifiques permettra de caractériser en détails le réseau poral d'or. Avant de s'intéresser à la numérisation des électrodes, voyons comment ces dernières sont élaborées : **(i)** Tout d'abord, un film de silice (billes de 1 µm de diamètre) est déposé sur un substrat en or (cylindre plein de diamètre 250 µm et de longueur 4 cm) par la technique Langmuir-Blodgett (LB) [4]. **(ii)** Ensuite, un dépôt d'or est réalisé par technique électrochimique (électrodéposition) sur les billes de silice [5]. **(iii)** Afin d'obtenir une structure uniquement formée d'or (fil support + réseau poral), les électrodes sont trempées pendant 5 min dans de l'acide fluorhydrique (HF). Cette technique permet d'éliminer toute trace de silice. Le premier objectif de ce travail est de reconstituer en 3D le réseau poral d'or. Un instrument d'imagerie par faisceaux d'ions focalisés (FIB) utilise un faisceau d'ions finement localisé pour modifier et numériser en images (MEB) l'échantillon choisi. Pour un volume d'échantillon donné, l'objectif est donc de réaliser le maximum de coupes pour pouvoir accroître la qualité de la reconstruction 3D. Le volume analysé est ici de l'ordre de 15 000 µm³ (cube de 25 µm de côté). 600 coupes successives ont été faites avec un pas de 25 nm, pour une durée totale d'acquisition de 14 h. Après obtention des différentes coupes, un travail d'analyse d'images a été réalisé pour reconstruire en 3D le réseau poral. Pour ce faire, on distingue plusieurs étapes : **(i)** Les séries d'images obtenues nécessitent un réaligement en raison de l'angle entre les colonnes FIB et MEB (52°), des problèmes de dérive rencontrés lors de l'acquisition (perte de focalisation, problèmes environnementaux...), et d'une résolution différente dans le plan et la profondeur de l'image [6]. **(ii)** La seconde étape consiste à segmenter (binariser en noir et blanc) les images MEB. Cette étape est délicate du fait de la profondeur de champs visible sur chaque image MEB. Pour ce faire, deux différentes méthodes peuvent être envisagées : **(a)** Une segmentation dite manuelle où pour chaque image, on vient manuellement recouvrir chaque pore d'un cercle noir (Fig. 1.a). Ce travail est très fastidieux, mais après 35 h de travail (nécessaires pour segmenter 300 images), les résultats sont quasi parfaits après seuillage par image-J (Fig. 1.b). **(b)** Une segmentation dite automatique où on utilise un logiciel gratuit et disponible en ligne (Ilastik)

qui permet de faire de la segmentation par apprentissage (Fig. 1.c). En peu de temps CPU, la totalité de l'empilement (1200 coupes au total) est segmenté (Fig. 1.d).

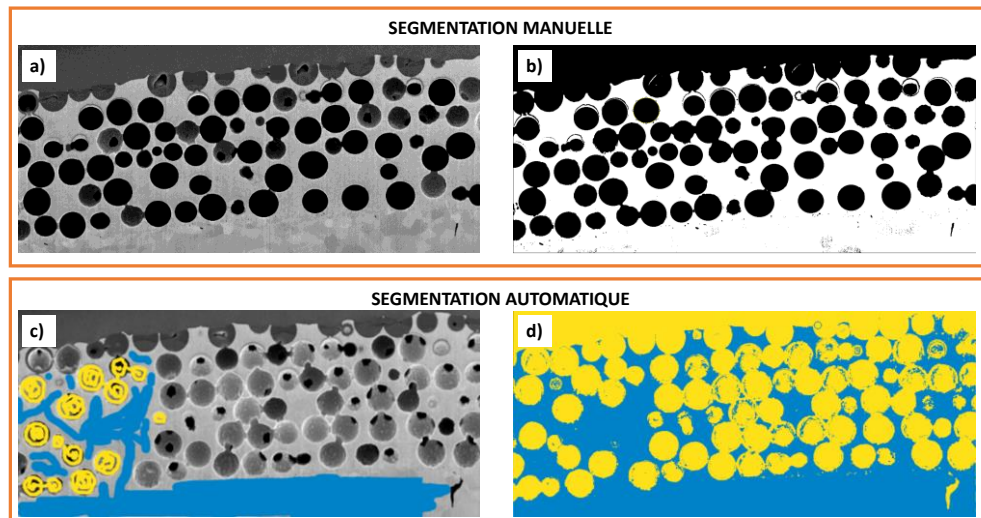


Figure 1 – (a) segmentation manuelle d'une image MEB, (b) résultat de la segmentation manuelle après seuillage, (c) exemple de segmentation automatique avec le logiciel Ilastik d'une image MEB, (d) résultat de la segmentation automatique après seuillage.

(iii) La dernière étape du processus consiste à reconstruire en 3D le réseau poral en compilant l'ensemble des coupes successives segmentées. Pour ce faire, différentes fonctions du logiciel AVIZO ont été utilisées. Après séparation des différentes entités et suppression des zones inexploitable (dépôt de platine, sphères coupées...) (Fig. 2.a), il est possible de numériser un empilement de sphères de diamètre 1 μm plus ou moins compact (Fig. 2.b). Suite à cela, il est enfin possible de déterminer les paramètres clés pour une application en tant que biocapteur: (i) La surface spécifique peut être calculée par un maillage iso-surface. (ii) La méthode des marcheurs aléatoires permet de déterminer la tortuosité du réseau poral [7]. (iii) Les modules « Scipy » et « Scikit-image » codés en « python » permettent de déterminer le nombre de connexions par sphère et leur géométrie [8] (Fig. 2.c,d), paramètres indispensables pour quantifier le transfert électronique.

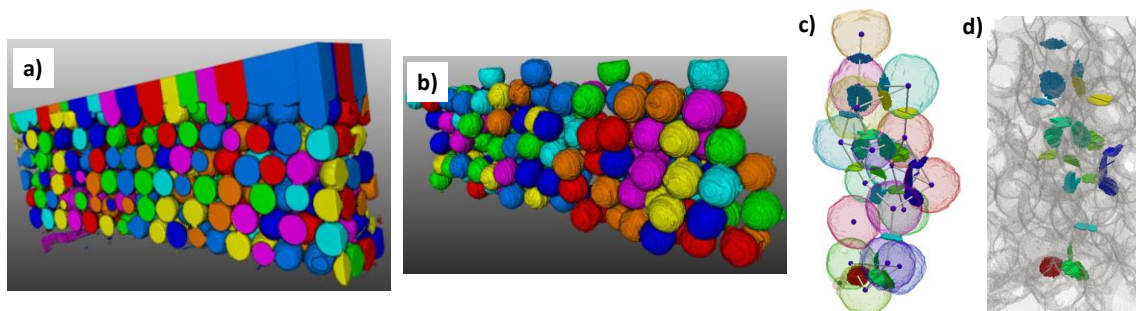


Figure 2 – (a) reconstruction 3D de l'ensemble de l'empilement, (b) réseau poral après suppression des zones non exploitables, (c) et (d) mise en évidence de la forme et du nombre de connexions par sphère.

- [1] L. Holzer, F. Indutnyi, P.H. Gasser, B. Munch, M. Wegmann, Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography, *J. Microsc.* 216(1) (2004) 84-95.
- [2] T. Terao, G. Inoue, M. Kawase, N. Kubo, M. Yamaguchi, K. Yokoyama, T. Tokunaga, K. Shinohara, Y. Hara, and T. Hara, Development of novel three-dimensional reconstruction method for porous media for polymer electrolyte fuel cells using focused ion beam-scanning electron microscope tomography. *J. Power Sources*, 347 (2017) 108-113.
- [3] M. Salzer, T. Prill, A. Spettl, D. Jeulin, K. Schladitz, and V. Schmidt, Quantitative comparison of segmentation algorithms for fib-sem images of porous media. *J. Microsc.*, 257(1) (2015) 23-30.
- [4] K. B. Blodgett, Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 443 (1935) 1007-1022.
- [5] R. Szamocki, S. Reculosa, S. Ravaine, P. N. Bartlett, A. Kuhn, R. Hempelmann, Tailored mesostructuring and biofunctionalization of gold for increased electroactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (8) (2006) 1317-1321.
- [6] Y. Liu, « Tri-3D » electron microscopy tomography by FIB, SEM and TEM : application to polymer nanocomposites, *thèse de l'université de Lyon*, 2013, N° 2013-ISAL-0076. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01077950/file/these.pdf>
- [7] G. L. Vignoles, C. Mulat, C. Germain, O. Coindreau, and J. Lachaud, "Benefits of X-ray CMT for the modelling of C/C composites", *Adv. Eng. Mater.* 13(3) (2011) 178-185.
- [8] J. Gostick, Versatile and efficient pore network extraction method using marker-based watershed segmentation, *Physical Review*, E96 (2017) 23307-1 23307-15.