

Mécanisme de vieillissement de couches minces d'oxyde métallique

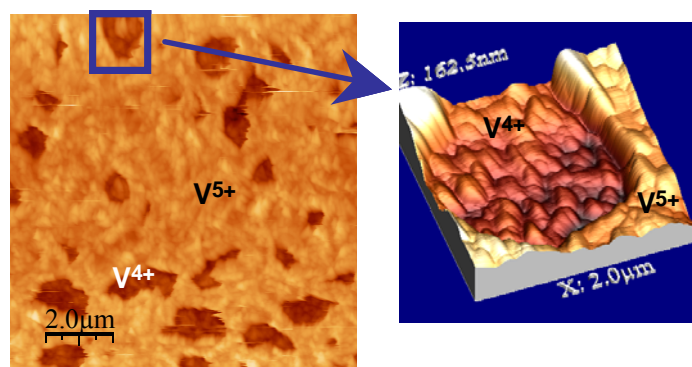
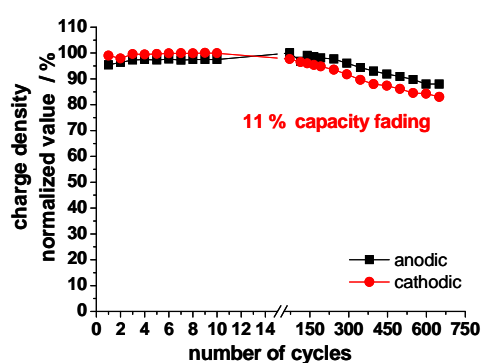
J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, L. Klein, S. Zanna, P. Marcus (LPCS, UMR 7045)

Contexte : Le développement des micro-batteries au lithium pour appareils électriques nomades requiert des matériaux d'intercalation toujours plus performants pour le stockage de l'énergie. La maîtrise du vieillissement des propriétés d'intercalation de couches minces d'oxyde métallique est un enjeu scientifique et technique majeur pour augmenter la durée de vie et les performances des micro-batteries.

Objectif : L'objectif de notre travail de recherche est de mieux comprendre, afin de mieux les maîtriser, les mécanismes de dégradation des propriétés d'intercalation du lithium de couches minces d'oxyde de vanadium. Les modifications chimiques et nanostructurales induites par l'intercalation électrochimique de lithium dans des couches minces de V_2O_5 ont été étudiées en utilisant une boîte à gants permettant d'effectuer les tests d'intercalation dans des conditions anhydres et anaérobies et de transférer les échantillons directement pour des analyses XPS et AFM *ex situ* ou *in situ* sous contrôle du potentiel électrochimique.

Résultats : Nous avons montré [1] que l'oxydation du vanadium métallique à $490 \pm 10^\circ\text{C}$ et $P(\text{O}_2)=850$ mbar conduit à l'obtention de couches minces d'oxyde très performantes pour l'intercalation du Li avec une chute de capacité inférieure à 20% sur 2000 cycles réalisés dans un électrolyte de $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ 1 M entre 2,8 et 3,8 $V_{\text{Li/Li}^+}$.

L'analyse combinée par XPS, RBS et AFM nous a permis de démontrer que la cause majeure de la chute de capacité est la perte de matériau actif V_2O_5 . Les images AFM révèlent la formation de piqûres dont les dimensions sont compatibles avec l'exfoliation des grains cristallisés de V_2O_5 formant la couche externe du film d'oxyde (cf. figure ci-dessous). Le fond des piqûres correspond alors à la partie interne du film d'oxyde mesurée par RBS et constituée de VO_2 (ou d'un mélange VO_2 et V_2O_5) en accord avec l'augmentation de la concentration en V^{4+} mesurée par XPS. L'analyse AFM *in situ* montre que la décohésion du film d'oxyde aux joints de grains résulte d'un mécanisme de fatigue dû aux contraintes cycliques engendrées par les augmentations et diminutions répétées des dimensions des grains d'oxyde sous l'effet des distorsions du réseau d'intercalation



Évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles d'intercalation du lithium dans un film de V_2O_5 et images AFM obtenues après 750 cycles montrant la perte de matériau actif par exfoliation des grains en surface du film d'oxyde.

Conclusion : L'analyse combinée par XPS, RBS et AFM de la surface de couches minces d'oxyde (V_2O_5) nous a permis d'identifier le rôle crucial joué par les joints de grains dans le mécanisme de dégradation des propriétés d'intercalation par perte de matériau actif.

[1] J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, L. Klein, S. Zanna, P. Marcus, Journal of Power Sources 170 (2007) 160-172.