

Suivi ellipsométrique de la tenue au cyclage électrochimique de couches minces de WO_3 en milieu aqueux sodé et pistes d'amélioration de leurs performances électrochromiques

Clotilde Boulanger^a, Laurent Broch^b, Mickaël Gilliot^c, David Horwat^d, Nicolas Stein^a,
Kessein Eric Tillous^{d,e}, Manuel Tresse^d, et Alexandre Zimmer^{a,f*}

a. Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-57000 Metz, France

b. LCP-A2MC, IJB, Université de Lorraine, 57078 Metz, France

c. LISM, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51687 Reims, France

d. Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

e. LPMCT, Université Félix HOUPHOUET BOIGNY de Cocody – UFR SSMT, 22 B.P. 479 Abidjan, Côte d'Ivoire

f. ICB, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche Comté, 21078 Dijon, France

* email : alex.zimmer@ellipsometrie.fr

Les dispositifs électrochromes à base de films minces d'oxyde de tungstène couvrent un large éventail d'applications telles que les fenêtres intelligentes, avec des intercalations de cations Li^+ , H^+ ou encore K^+ . Du fait de certains de leurs inconvénients (H et Li peu quantifiables, H sensible à l'hygrométrie, mauvaise conduction ionique pour K), nous nous sommes intéressés à l'intercalation électrochimique d'ions alternatifs Na^+ , certes plus gros, mais dont les ressources sont plus durables et qui bénéficient d'ores et déjà d'un essor dans d'autres applications (batteries notamment).

Nous insisterons ici plus spécifiquement sur les propriétés d'intérêt accessibles par ellipsométrie *operando* via le suivi des propriétés optiques au cours de cycles sodiation-désodiation de films amorphes de WO_3 obtenu par pulvérisation cathodique magnétron. Les dégradations en milieu aqueux font état d'une érosion du film au cours de cyclage électrochimique et d'une moindre efficacité de coloration au cours du temps. Ainsi le suivi spectro-électrochimique d'une centaine de cycles a permis d'extraire de l'ajustement des spectres ellipsométriques l'évolution temporelle des paramètres optiques (fonction diélectrique complexe) et morphologiques (épaisseur et rugosité) de la couche active. Des traitements post-ajustement ont permis de calculer la porosité et la quantité insérée de Na. Les fonctions diélectriques obtenues s'appuient sur un modèle optique, préalablement validé en *ex situ* dans une gamme spectrale étendue (0.6-4.8 eV) sur la base d'une approche par splines contraintes [1] et étendu en *in situ* dans le domaine du visible. Les résultats suggèrent que la dégradation est compatible avec une porosité croissant linéairement jusqu'à 50% après 90 cycles relativement aux premiers cycles. Incidemment, la cartographie du taux de Na met en évidence une meilleure accommodation de la couche à l'expansion volumique durant la phase cathodique en permettant à plus d'ions Na^+ d'être insérés par unité de volume [2].

Au regard de l'efficacité coulombique (CE) limitée à 70 % après 100 cycles en milieu aqueux, différentes configurations de demi-cellule électrochromique ont été proposées. Il s'avère que les performances de la couche déposée de WO_3 peuvent être améliorées en milieu liquide ionique sodé (CE=100 %) ou en milieu aqueux sodé avec présence d'une couche de protection réalisée en NASICON (CE=90 %). Cette dernière configuration permet ainsi d'envisager l'élaboration d'un dispositif électrochrome « tout-solide » [3].

[1] A. Zimmer, M. Gilliot, M. Tresse, L. Broch, K.E. Tillous, C. Boulanger, N. Stein, D. Horwat, Opt Lett. 44, 1104 (2019)

[2] A. Zimmer, M. Gilliot, L. Broch, C. Boulanger, N. Stein, D. Horwat, Appl. Opt. 59, 3766 (2020)

[3] A. Zimmer, M. Tresse, N. Stein, D. Horwat, C. Boulanger, Electroch. Acta 360, 136931 (2020)