الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيات المتقدمة
Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme

D'INGENIEUR d'État

Filière **: Génie des Procédés**

Spécialité : **Procédés Organiques**

Thème

L'apport des matériaux utilisés sur l'amélioration des paramètres d'anodisation des nanotubes de TiO2 pour l'application des

Réalisé par : GUEDOUARI Hanane

Encadrée par : CHEGGOU Rabea

Sera soutenu le 27 / 06 /2024

Devant le jury composé de :

Mr BERKACHE Kamel	ENSTA	MCA	Président
Mr BOUCHEHAM Abdelghani	ENPA	Dr	Examinateur
Mme CHEGGOU Rabea	ENSTA	MCA	Encadrante

Année universitaire 2023 –2024

Résumé

L'anodisation électrochimique des nanotubes de TiO_2 est une méthode clé pour la fabrication de microbatteries efficaces et durables. L'optimisation des électrolytes améliore les propriétés électrochimiques et mécaniques des nanotubes. Le titane et ces alliages, grâce à leurs excellentes propriétés, jouent également un rôle important dans ces applications. En résumé, cette recherche ouvre la voie à des microbatteries tout-solide plus performantes, répondant aux besoins croissants des dispositifs électroniques miniaturisés.

Mots clés : Anodisation électrochimique ; Nanotubes de TiO_2 ;Microbatteries ; titane ;électrolyte

Abstract

Electrochemical anodization of TiO_2 nanotubes is a crucial method for fabricating efficient and durable microbatteries. Optimizing electrolytes enhances the electrochemical and mechanical properties of the nanotubes. Titanium and his alloys, with their excellent properties, are also vital in these applications. In summary, this research paves the way for more efficient and robust all-solid-state microbatteries, meeting the growing demands of miniaturized electronic devices.

Keywords : Electrochemical anodization ; TiO_2 nanotubes ;Microbatteries ;Titanium ; electrolyte

ملخص

النانوية طريقة أساسية لتصنيع البطاريات الصغيرة الفعّالة والمتينة. يعمل تحسين TiO_2 يُعتبر الأكسدة الكهربائية لأنابيب الإلكتروليتات على تحسين الخصائص الكهروكيميائية والميكانيكية للأنابيب النانوية. كما تُعد سبائك التيتانيوم، بخصائصها الممتازة، مهمة أيضًا في هذه التطبيقات. باختصار، تفتح هذه الأبحاث الطريق أمام بطاريات صغيرة صلبة أكثر كفاءةً ومتانة، لتلبية الطلب المتزايد على الأجهزة الإلكترونية المُصغرة.

الكلمات المفتاحية هي النانوية ; البطاريات الصغيرة ; التيتانيوم ; الإلكتروليتات و الأكسدة الكهربائية

Remerciements

Avant tout, j’adresse mes remerciements au bon Dieu, de m’avoir donné la croyance, le courage et la patience d’attendre à compléter ce mémoire.

Je commence par exprimer ma profonde gratitude envers ma famille, mes parents et mes frères, pour leur soutien indéfectible et leur confiance sans faille. Leur encouragement constant a été ma source de motivation tout au long de ce parcours académique.

Je tiens également à remercier Madame CHEGGOU , mon encadrant de mémoire, pour son encadrement attentionné, sa patience et sa confiance précieuse tout au long de ce travail de recherche. Ses conseils éclairés, son expertise et son soutien inébranlable ont été d'une aide inestimable et ont grandement contribué à la réussite de ce projet.

À tous mes amis Rania , Hanane, Nadia et proches qui m'ont accompagné tout au long de cette aventure, je vous adresse également mes sincères remerciements. Votre présence, vos encouragements et vos discussions enrichissantes ont été une source de soutien inestimable.

Merci également aux membres du jury de ma soutenance de mémoire pour avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Que ce soit à travers des discussions enrichissantes, des conseils ou simplement par leur présence, leur contribution a été précieuse.

Ce mémoire est le fruit d'un travail collectif autant que personnel, et je suis profondément reconnaissant envers tous ceux qui m'ont accompagné.

Sommaire

Résumé ii

Remerciements iii

Sommaire iv

Liste des abréviations vi

Liste des tableaux vii

Liste des figures viii

Introduction Générale 1

I. Technique de synthèse de nanotubes en TiO_2 candidat pour les microbatteries 4

I.1 Introduction 4

I.2 Les semi-conducteurs 5

I.3 Le dioxyde de titane 5

I.4 Méthodes de synthèse des nanotubes de TiO_2 candidat pour les microbatteries 6

I.4.1 Méthode Sol-Gel (solution/gélification) pour la Synthèse de Nanotubes de TiO_2 6

I.4.2 Voie Hydrothermale et Lavage Acide : Impact sur la Morphologie des Nanotubes. 6

I.4.3 Utilisation de Masques : Contrôle du Diamètre et de la Longueur des Nanotubes ... 6

I.4.4 Anodisation : Croissance Orientée des Nanotubes sur Substrat de Titane 6

I.5 Anodisation de titane candidat pour les microbatteries 9

I.5.1 Mis au point bibliographique 9

I.5.2 Principe de l'anodisation 9

I.5.3 Mécanisme de formation des nanotubes 10

II. Matériaux utilisés dans la synthèse d'anodisation des NTs TiO_2 pour l'application des microbatteries 15

II.1 Introduction 15

II.2 Le titane et ses alliages 16
II.2.1 Propriétés physiques du titane et de ses alliages 16
II.3 Les électrolytes 19
II.3.1 Généralités 19
II.3.2 Influence de type d'électrolyte 23
III. Les grandeurs caractéristiques et les techniques d'élaboration des microbatteries 28
III.1 Grandeurs caractéristiques 28
III.1.1 Effet capacitif 28
III.1.2 Efficacité énergétique 29
III.1.3 Durée de Vie (Cycle de Charge/Décharge) : 29
III.1.4 Densité d'Énergie (W) : 29
III.1.5 Régime de Cyclage (C/n) 30
III.1.6 Efficacité coulombique η 30
III.2 Techniques d'élaboration 30
III.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 30
III.2.2 Voltamétrie Cyclique (CV) 31
III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 31
III.2.4 La Corrosion des Matériaux Métalliques 31
Conclusion Général 34
REFERENCES 35

Liste des abréviations

MB	Microbatteries
NTs	Nanotubes
Ti	Titane
TiO_2	Dioxyde de titane
LIBs	les batteries lithium-ion
CV	voltamétrie cyclique
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDS	La spectroscopie à dispersion d'énergie
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
Ti-6Al-4V	Alliage de titane

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Avantages et les inconvénients des méthodes de synthèse des NTs TiO_2. 8
Tableau II-1 : Propriétés physiques et chimiques du titane (Ti). Reproduit de la référence [20].17
Tableau II-2 : Alliages de titane et leur propriétés 19
Tableau II-3 : Evolution des NT TiO_2 de la 1ère à la 4ème génération. 22
Tableau II-4 : Tableau qui représente la différence entre les électrolytes aqueux et organique 26
Tableau III-1 Technique d'élaboration pour les propriétés demandées 32

Liste des figures

Figure I-1 Représentation schématique de formation de TiO_2 NTs à 10

Figure I-2 Représentation schématique de formation de TiO_2 NTs à tension constante : (a)Dissolution localisée de l'oxyde , (b) la croissance des pores et (c) le début de formation d'une couche poreuse 11

Figure I-3 Représentation schématique de formation de TiO2 NTs à..... 12

Figure I-4 Représentation schématique de l'oxydation et la dissolution de la couche 13

Figure II-1 Schéma des processus se produisant lors de l'anodisation du titane dans des électrolytes contenant du fluorure (a) et formation de nanotubes de TiO_2 (NTs) (b). Des exemples de NTs obtenus dans des électrolytes aqueux (c) et organiques (d) contenant du fluorure illustrent la morphologie des NTs, révélant un fond fermé en forme de coquille, un sommet ouvert et des parois latérales avec des ondulations (en milieu aqueux) ou lisses/partiellement lisses et partiellement ondulées (en milieu organique, selon la teneur en eau). [25]..... 23

Introduction générale

Introduction Générale

Le développement rapide de l'économie mondiale entraîne une demande croissante en énergie. La majeure partie de cette énergie provient actuellement des combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz naturel et le charbon. Toutefois, ces ressources naturelles sont en voie d'épuisement, et leur utilisation a des effets imprévisibles sur le climat. Il est donc crucial de se tourner vers des sources d'énergie renouvelables. Parmi les technologies de pointe dans ce domaine, on trouve les cellules solaires, le stockage d'hydrogène, les biocarburants, et les batteries, notamment les batteries lithium-ion (LIBs) qui sont très prisées pour leur capacité de stockage d'énergie, leurs excellentes propriétés électrochimiques, leur stabilité à long terme et leur faible effet mémoire.

Cependant, l'essor des systèmes électroniques miniaturisés crée un besoin accru de sources d'alimentation de petite taille. Depuis les années 1980, les microbatteries au lithium, composées d'électrodes et d'électrolytes sous forme de couches minces, sont largement étudiées pour répondre à cette demande. Ces microbatteries trouvent des applications variées, notamment dans les dispositifs médicaux, la microélectronique et les circuits intégrés. Les microbatteries à couches minces offrent une densité de puissance et une capacité de décharge supérieures par rapport aux configurations conventionnelles grâce à une surface interne plus importante, permettant ainsi de maximiser l'énergie volumétrique et la densité de puissance.

L'anodisation électrochimique se révèle être une technique prometteuse pour la fabrication de nanotubes de TiO_2, utilisés comme matériau d'anode dans les microbatteries tout-solide. Cette méthode est privilégiée en raison de sa simplicité, de son faible coût et de son efficacité à obtenir des nanotubes de TiO_2 bien alignés et ordonnés. Les nanotubes de TiO_2 présentent de nombreux avantages : une grande surface spécifique, une diffusion rapide des charges et une stabilité élevée lors des cycles de charge et de décharge, ce qui améliore les performances des microbatteries.

Les électrolytes jouent un rôle capital dans l'amélioration des paramètres d'anodisation des nanotubes de TiO_2. Les électrolytes organiques, en particulier, ont un impact significatif sur le développement et la qualité des nanotubes. Leur utilisation permet d'optimiser les propriétés

électrochimiques et mécaniques des microbatteries, tout en offrant une compatibilité avec les technologies des circuits intégrés. Par exemple, les électrolytes polymères tels que le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) , le poly(éthylène glycol) (PEG) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont couramment utilisés en raison de leur conductivité ionique prometteuse et de leur flexibilité, ce qui facilite la fabrication de microbatteries de différentes formes et tailles.

Le titane et ses alliages sont des matériaux particulièrement intéressants dans le domaine biomédical et des batteries en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Les alliages de titane, comme le Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$), sont largement utilisés pour leurs excellentes propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion.

L'objectif de ce mémoire est d'explorer l'impact des différents matériaux sur les paramètres d'anodisation des nanotubes de TiO_2, afin d'améliorer leurs performances pour les applications dans les microbatteries. En optimisant les conditions d'anodisation et en choisissant les électrolytes et le metal appropriés, il est possible d'obtenir des nanotubes de TiO_2 avec des propriétés électrochimiques et mécaniques optimales, ouvrant ainsi la voie à des microbatteries plus efficaces et durables.

Chapitre I

Technique de synthèse de nanotubes en TiO_2 candidat pour les microbatteries

I. Technique de synthèse de nanotubes en TiO_2 candidat pour les microbatteries

I.1 Introduction

Dans le monde contemporain, où la technologie électronique est devenue omniprésente, la demande de sources d'alimentation compactes et efficaces est en constante augmentation. Les microbatteries émergent comme des composants essentiels pour alimenter une variété de dispositifs, des appareils portables aux capteurs autonomes en passant par les dispositifs médicaux implantables. Cependant, les défis inhérents à la miniaturisation et à la maximisation de la densité d'énergie ont conduit à une recherche intensive pour développer de nouvelles technologies de batterie répondant à ces exigences. [1]

Dans ce contexte, les nanomatériaux ont attiré une attention considérable en tant que composants clés pour les nouvelles générations de batteries. Parmi ces nanomatériaux, les nanotubes de titane se distinguent par leurs propriétés uniques et leurs performances exceptionnelles dans les applications de stockage d'énergie [2]. Les microbatteries fabriquées à partir de nanotubes de titane offrent une combinaison remarquable de haute densité d'énergie, de durabilité et de taille compacte, répondant ainsi aux exigences des applications électroniques modernes.

Les nanotubes de titane, produits principalement par des techniques d'anodisation électrochimique, présentent une structure tubulaire avec une grande surface spécifique, favorisant ainsi les réactions électrochimiques rapides et efficaces. De plus, leur excellente conductivité électrique permet un transport rapide des charges, améliorant ainsi les performances globales des batteries [3]. En outre, la possibilité de contrôler précisément les propriétés des nanotubes de titane par des méthodes d'anodisation offre une flexibilité supplémentaire pour concevoir des batteries adaptées à des applications spécifiques.

I.2 Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux essentiels dans l'industrie électronique en raison de leurs propriétés de conductivité électrique ajustable. Parmi les semi-conducteurs les plus couramment utilisés, on trouve le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arséniure de gallium (AsGa) et le phosphure d'indium (InP). Ces matériaux occupent une position intermédiaire entre les conducteurs et les isolants en termes de conductivité électrique, avec une résistivité qui peut varier considérablement avec la température. [4]

Dans cette situation, il convient de prêter une attention particulière au dioxyde de titane (TiO_2). Malgré sa popularité dans des secteurs tels que la peinture, les plastiques et les cosmétiques en raison de ses caractéristiques optiques, le TiO_2 est également un semi-conducteur. Le TiO_2 possède une bande de GAP assez étendue, ce qui restreint sa conductivité naturelle [4]. C'est un matériau captivant pour différentes applications électroniques et électrochimiques, comme les cellules solaires, la photocatalyse et les appareils électrochimiques de pointe. Le TiO_2 allie donc les caractéristiques d'un matériau semi-conducteur à ses caractéristiques optiques et chimiques spécifiques, ce qui le rend polyvalent dans une variété d'applications technologiques.

I.3 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) se présente sous différentes formes cristallographiques, parmi lesquelles nous nous concentrons sur les phases anatase et rutile. Tout comme le titane métallique, le TiO_2 est largement utilisé dans diverses applications technologiques. [5]

L'anatase se distingue par son indice de réfraction élevé et son manque d'absorption dans le visible, ce qui en fait un pigment blanc très efficace pour les plastiques, les peintures et les papiers. En outre, ses propriétés optiques la rendent intéressante pour des applications en optoélectronique et en catalyse. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses recherches sont actuellement menées sur ces phases, notamment en ce qui concerne leur utilisation en photocatalyse.

I.4 Méthodes de synthèse des nanotubes de TiO_2 candidat pour les microbatteries

I.4.1 Méthode Sol-Gel (solution/gélification) pour la Synthèse de Nanotubes de TiO_2

La méthode sol-gel est une approche polyvalente et précise pour la synthèse de nanotubes de TiO_2, elle permet d'obtenir des nanotubes de TiO_2 d'une grande pureté et dotés d'une bonne cristallinité [10], elle offrant aussi un contrôle accru sur la morphologie et les propriétés des nanotubes produits. Elle implique la transformation de précurseurs organiques ou inorganiques en un gel colloïdal, suivi par le séchage et la calcination pour former les nanotubes de TiO_2. [7]

La synthèse de nanotubes par cette technique est affectée par les matériaux de départ, le prétraitement aux ultrasons, la température hydrothermale et le post-traitement. [8]

I.4.2 Voie Hydrothermale et Lavage Acide : Impact sur la Morphologie des Nanotubes

Tsai et Teng [9] ont exploré la synthèse de nanotubes de TiO_2 par voie hydrothermale, où des nanoparticules de TiO_2 sont traitées dans un milieu alcalin de NaOH, suivi d'un lavage acide avec HCl. Ils ont découvert que la température hydrothermale jouait un rôle crucial dans la morphologie des nanotubes, affectant leur surface spécifique qui atteignait un maximum de 400 m^2/g à 130°C. L'hydroxyde de sodium était un acteur clé dans ce processus, rompant les liaisons Ti-O-Ti et favorisant ainsi la formation de feuilles de TiO_2. Ces feuilles se sont enroulées pour former des nanotubes après le traitement acide, qui éliminait les charges électrostatiques.

I.4.3 Utilisation de Masques : Contrôle du Diamètre et de la Longueur des Nanotubes

Une autre approche courante implique l'utilisation de masques pour contrôler la morphologie des nanotubes. Par exemple, Hoyer [10] a utilisé des membranes d'oxyde d'aluminium anodique (AAO) comme masque pour former des moules en polymère. Le dépôt électrochimique de TiO_2 amorphe sur ces moules a permis d'obtenir des nanotubes avec des longueurs allant jusqu'à 8 µm, un diamètre interne de 70 à 100 nm et un diamètre externe de 140 à 180 nm. Cependant, ces méthodes peuvent présenter des défis, notamment la difficulté à obtenir des nanotubes uniformes et ouverts au centre, ainsi que des processus de fabrication et de dissolution des masques complexes pouvant entraîner des contaminations.

I.4.4 Anodisation : Croissance Orientée des Nanotubes sur Substrat de Titane

En comparaison, l'anodisation offre une méthode alternative pour la croissance des nanotubes de TiO_2 directement sur un substrat de titane. Cette méthode implique l'immersion d'un substrat de

titane dans un électrolyte approprié et l'application d'une tension électrique contrôlée pour induire la formation des nanotubes. L'avantage majeur de cette approche est la croissance perpendiculaire des nanotubes par rapport au substrat, facilitant les transferts électroniques et offrant une orientation structurale bien définie.

En comparaison, l'avantage des nanotubes réalisés par anodisation est que leur croissance s'effectue directement sur le substrat en titane et que les structures sont orientées perpendiculairement au substrat ; ce qui facilite les transferts électroniques par rapport aux structures non orientées.

Méthode de Synthèse	**Avantages**	**Inconvénients**
Sol-Gel	- Obtention de nanotubes de TiO_2 d'une grande pureté et bonne cristallinité |- Contrôle accru sur la morphologie et les propriétés des nanotubes	- Processus complexe et long - Nécessité d'un prétraitement et post-traitement (ultrasons, température hydrothermale, etc.)
Voie Hydrothermale et Lavage Acide	- Contrôle de la morphologie des nanotubes par la température hydrothermale - Voie simple pour obtenir la morphologie des nanotubes en vue d'une production à grande échelle	- Processus dépendant fortement des conditions expérimentales (T°, concentration de NaOH...) - Complexité du processus de lavage acide et potentiel risque de contamination -Difficulté d'avoir une distribution uniforme des NTs

Utilisation de Masques	- Formation de nanotubes avec des longueurs jusqu'à 8 µm et des diamètres bien définis - Permet de contrôler le diamètre et la longueur des nanotubes	- Processus de fabrication et de dissolution des masques complexes pouvant entraîner des contaminations - Difficulté à obtenir des nanotubes uniformes et ouverts au centre
Anodisation	- Croissance directe des nanotubes sur un substrat de titane, orientée perpendiculairement au substrat - Facilitation des transferts électroniques grâce à une orientation structurale bien définie -L'alignement ordonné des NTs avec un rapport d'aspect élevé peut être formé. -Les dimensions des NTs peuvent être contrôlées en faisant varier les paramètres d'anodisation	- Dépendance vis-à-vis de l'électrolyte et des conditions opératoire - Nécessité d'un contrôle précis des paramètres d'anodisation pour éviter des défauts structuraux -Séparation difficile entre le film NTs TiO_2 et le substrat Ti -L'utilisation de solvants hautement toxiques tels que le H

Tableau I-1 : Avantages et les inconvénients des méthodes de synthèse des NTs TiO_2.

I.5 Anodisation de titane candidat pour les microbatteries

I.5.1 Mis au point bibliographique

Au cours des dernières années, tandis que de nombreuses formes différentes de dioxyde de titane nanostructuré, y compris des nanotiges, des nanoparticules, des nanofils et des nanotubes, ont été développées avec succès, les nanotubes ont suscité un intérêt croissant pour les applications technologiques en raison de leur structure auto-assemblée unique avec une grande surface interfaciale et un contrôle pratique de la taille et de la forme, ce qui peut être appliqué à des applications dépendantes de la surface comme un meilleur candidat. L'anodisation électrochimique s'est avérée être l'une des méthodes les plus efficaces pour obtenir les nanotubes de titane en tant que technologie relativement simple pouvant être facilement automatisée [11]. Nous spécifierons ci-dessous le principe pour fabriquer des nanotubes de TiO_2 anodiques.

L'anodisation est un processus électrolytique largement utilisé pour produire des couches d'oxyde d'épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres (nm) jusqu'à quelques dizaines de micromètre (μm) peut se former sur le substrat selon les conditions opératoire. Cette technique offre un contrôle précis sur les propriétés de la surface des matériaux, ce qui en fait un processus essentiel dans divers domaines industriels et scientifiques. En particulier, l'anodisation du titane est d'un intérêt particulier en raison de ses applications dans des secteurs tels que le stockage d'énergie (les microbatteries), la biomédical, l'aérospatial, l'électronique et la chimie. [12]

I.5.2 Principe de l'anodisation

L'anodisation est un procédé électrochimique qui consiste à créer une couche d'oxyde à la surface d'un métal. Concrètement, deux électrodes sont connectées à un générateur et immergées dans un électrolyte. Lorsqu'une tension suffisante est appliquée entre les électrodes, le métal s'oxyde à l'anode, ce qui peut entraîner soit la dissolution du métal dans l'électrolyte, soit la formation d'une couche d'oxyde en surface. Pour le titane, cette oxydation forme une couche de TiO_2.

Zwilling et ses collaborateurs ont observé que la présence de fluorure est essentielle pour induire la formation de pores par dissolution partielle de la couche d'oxyde en formation. La littérature s'accorde à dire que la concurrence entre la vitesse de formation de l'oxyde et sa dissolution est un facteur capital dans la formation des nanotubes. La cinétique de ces réactions dépend notamment

du potentiel appliqué, du pH, de la température de l'électrolyte, ainsi que de la concentration en eau et en ions fluorure. En modifiant la composition de l'électrolyte, plusieurs générations de nanotubes ont été développées.

I.5.3 Mécanisme de formation des nanotubes

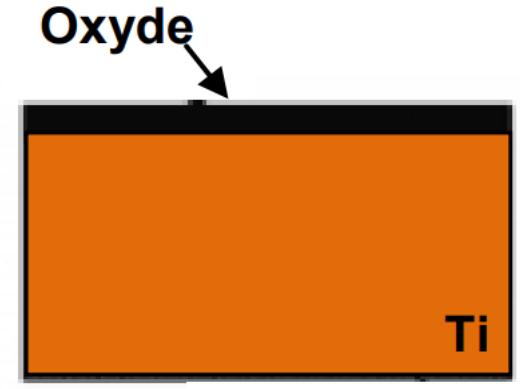
Ce processus se déroule dans une solution électrolytique, aqueux, organique ou hybride, peut contenir des ions fluorures (F^-) dans le cas où des couches poreuses sont synthétisées [13], dans laquelle le titane est plongé en tant qu'anode. Une cathode, comme le plambe, est également immergée dans la solution pour compléter le circuit électrique. [14]

Lorsque le courant électrique est appliqué, des réactions d'oxydation se produisent à la surface du titane, conduisant à la formation d'une couche d'oxyde de titane (TiO_2). Cette couche d'oxyde peut être contrôlée en termes d'épaisseur, de structure et de propriétés physico-chimiques en ajustant divers paramètres tels que la composition de l'électrolyte, la tension appliquée et la durée de l'anodisation. [14]

Premièrement, une couche d'oxyde se développe sur le Ti (figure 1) surface due à l'interaction de cations métalliques Ti^{4+} (généré par oxydation anodique d'une feuille de Ti, réaction (1) ci-dessous)

Figure I-1 Représentation schématique de formation de TiO_2 NTs à

Tension constante : formation d'une couche d'oxyde



$$Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4e^- \qquad \text{Équation 1}$$

Avec les ions oxygène O_2 ou OH présent dans l'électrolyte provenant de la réduction de H_2O à la contre-électrode (réaction (2)), qui peut être considérée comme uniformément répartie sur l'ensemble surface.

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- \qquad \text{Équation 2}$$

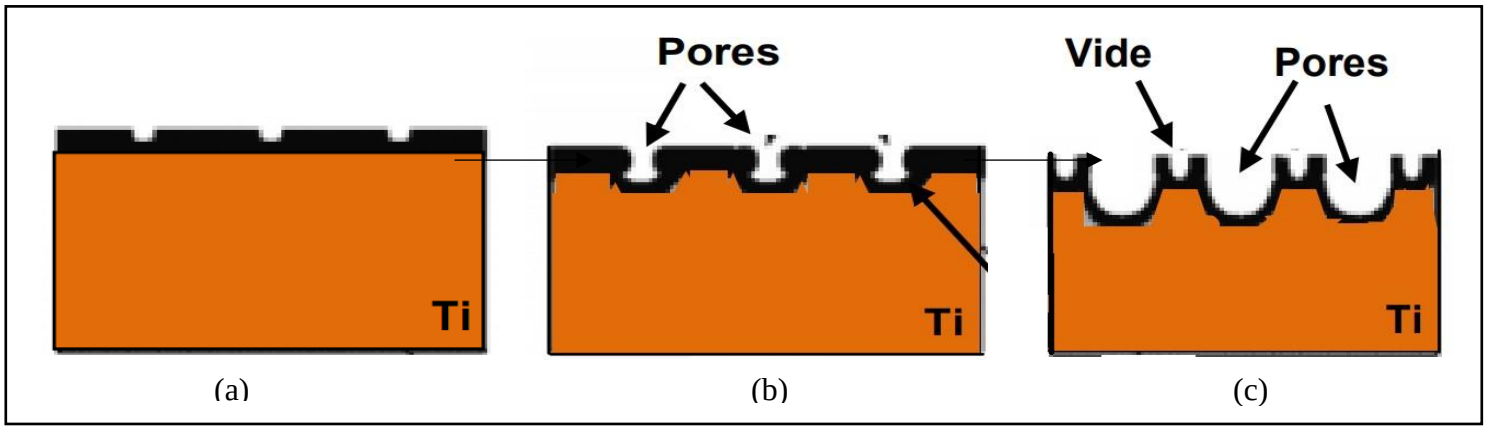
La réaction globale est connue sous le nom de réaction d'hydrolyse (réaction (3)).

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ \qquad \text{Équation 3}$$

Une fois la couche d'oxyde formée, les anions O_2 migrent à travers la couche de TiO_2 sous l'énergie électrique appliquée champ à l'interface Ti/TiO_2 pour une réaction ultérieure avec Ti. Dans le même temps, les cations Ti^{4+} migrent de l'interface Ti/TiO_2 vers l'oxyde/électrolyte.

De plus, la couche de TiO_2 étant en contact avec le électrolyte fluoré, il sera gravé par les ions F^- par dissolution chimique (figure 2) pour former des complexes de fluorure solubles $[TiF_6]^{2}$ (réaction (4)).

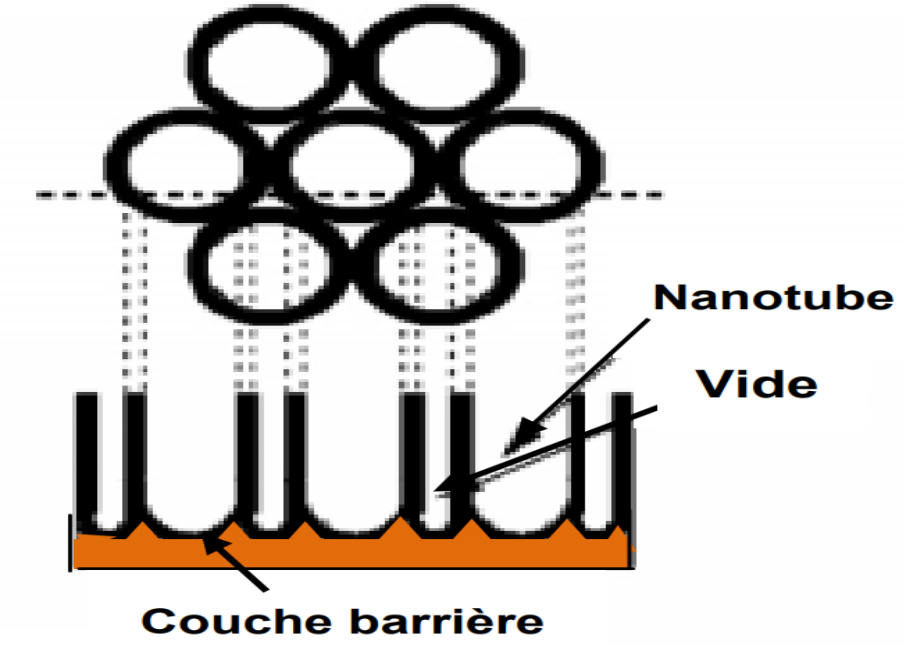
Figure I-2 Représentation schématique de formation de TiO_2 NTs à tension constante : (a)Dissolution localisée de l'oxyde , (b) la croissance des pores et (c) le début de formation d'une couche poreuse



$$Ti^{4+} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} \qquad \text{Équation 4}$$

Enfin, la couche d'oxyde est dissoute localement et les NTs sont créés (figure 3) à partir de petites fosses qui deviennent plus grandes pores avec un temps d'anodisation croissant pour former un tube (réaction (5)).

Figure I-3 Représentation schématique de formation de TiO2 NTs à Tension constante : formation complète des nanotubes



$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O \qquad \text{Équation 5}$$

Lorsqu'un équilibre électrochimique est atteint entre la gravure électrochimique et dissolution chimique du TiO_2, les longueurs des tubes restent inchangées. Pendant une longue période d'anodisation, une gravure chimique a lieu sur les parois supérieures du tube et la morphologie supérieure a une nanograss apparence. Ainsi, l'apparition de cette structure marque la fin du processus d'anodisation. Le taux de diffusion des espèces présentes dans l'électrolyte tel que F et $[TiF_6]^{2}$ est proportionnel à la tension d'anodisation. Aux faibles tensions d'anodisation, la faible diffusion des ions fluorure à travers le poreux la couche entraîne une distribution inhomogène le long les parois du tube. Ce phénomène se traduit par l'apparition de défauts mécaniques le long des tubes minces formés.

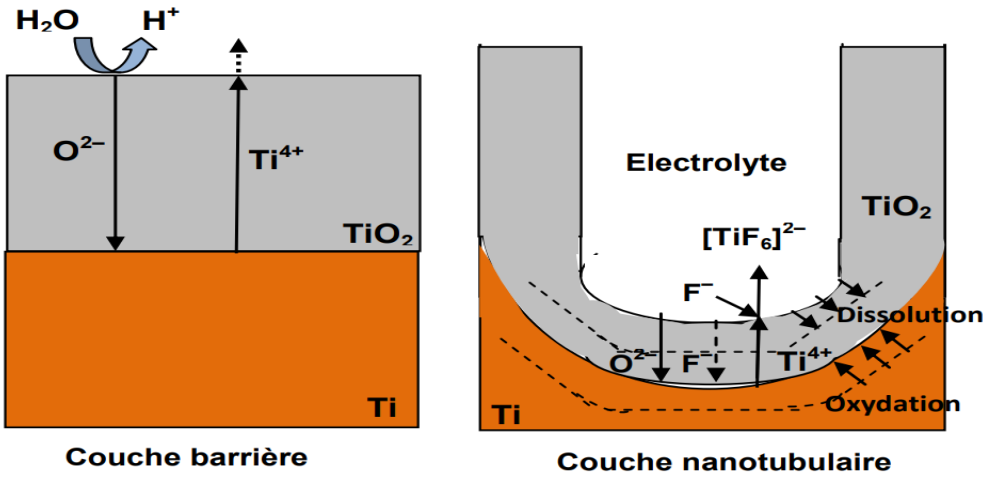


Figure I-4 Représentation schématique de l'oxydation et la dissolution de la couche d'oxyde de TiO_2.

Chapitre II

Matériaux utilisés dans la synthèse d'anodisation des NTs TiO_2 pour l'application des microbatteries

II. Matériaux utilisés dans la synthèse d'anodisation des NTs TiO_2 pour l'application des microbatteries

II.1 Introduction

L'anodisation électrochimique est l'une des techniques les plus fréquemment employées afin de produire des couches poreuses et nanotubulaires de TiO_2. En raison de sa simplicité, de son coût abordable et de son efficacité, cette méthode est généralement favorisée pour obtenir des nanotubes de TiO_2 bien alignés et hautement ordonnés. De plus, la synthèse électrochimique présente des bénéfices tels qu'une adhésion mécanique élevée et une conductivité électronique élevée, car la couche nanotubulaire se forme directement sur le substrat métallique de titane, ce qui facilite le contrôle de l'épaisseur et de la morphologie des films de TiO_2.

On anode dans une cellule électrochimique avec deux électrodes : l'électrode de travail (l'anode) et la contre-électrode (la cathode). L'anodisation consiste à relier l'anode (en titane ou en ses alliages) à la borne positive d'une source d'alimentation continue, tandis que la cathode (une barre de platine) est connectée à la borne négative. L'immersion des deux électrodes dans un électrolyte (aqueux, organique ou hybride) est effectuée.

Ce chapitre présente une revue rapide de propriétés de titane et ses alliages utilise dans le procède d'anodisation. Il est essentiel de noter que le titane est principalement utilisé sous forme alliée, avec des ajouts variés en quantité. Le titane commercialement pur est principalement employé pour sa résistance exceptionnelle à la corrosion. Ses excellentes propriétés de résistance à la corrosion ont permis son utilisation dans l'industrie chimique, le secteur de l'énergie, ainsi que dans les applications maritimes (comme les coques de sous-marins). Les alliages de titane surpassent les aciers inoxydables en termes de résistance dans l'eau, par exemple ; Grâce à leur excellente biocompatibilité, les alliages de titane sont également fréquemment utilisés dans les applications biomédicales. Les prothèses en alliage de titane (telles que les prothèses totales de hanche, PTH) bénéficient de propriétés mécaniques proches de celles des os et d'une densité inférieure à celle de l'acier [15].

II.2 Le titane et ses alliages

II.2.1 Propriétés physiques du titane et de ses alliages

II.2.1.1 Titane

Le titane était autrefois considéré comme un métal rare, mais de nos jours, il est l'un des métaux les plus importants de l'industrie. L'élément a été découvert pour la première fois en Angleterre par Gregor en 1790, bien qu'il n'ait reçu son nom qu'en 1795, lorsque Klaproth l'a nommé d'après les premiers fils mythologiques de la Terre, les Titans. Chimiquement, le titane est l'un des éléments de transition du groupe IV et de la période 4 du tableau périodique de Mendeleïev. Il a un numéro atomique de 22 et un poids atomique de 47,9. En tant qu'élément de transition, le titane a une sous-couche d incomplètement remplie dans sa structure électronique. Certaines propriétés physiques de base du titane non allié sont résumées dans le tableau 2. La sous-couche incomplète permet au titane de former des solutions solides avec la plupart des éléments de substitution ayant un facteur de taille dans les 20 %. Sous forme élémentaire, le titane a un point de fusion élevé (1668 °C) et possède une structure cristalline hexagonale compacte (hcp) jusqu'à une température de 882,5 °C. Le titane se transforme en une structure cubique centrée (bcc) au-dessus de cette température. [16]

Propriété physique	**Valeur**	**Propriété chimique**	**Caractéristique**
Numéro atomique	22	Réactivité	Réagit lentement avec l'oxygène et l'eau
Masse molaire (g mol^{-1})	47,9	Résistance à la corrosion	Très bonne
Densité (g cm^{-3})	4.54	Formation d'oxydes	Forme TiO_2 lorsqu'exposé à une source d'oxygène
Conductivité thermique (W m^{-1} K^{-1})	19,2	Réactions acides	Résistant aux acides dilués, réagit avec les acides concentrés

Température de fusion (°C)	1668	Réactions alcalines	Résistant aux solutions alcalines
Température de transformation allotropique (°C)	882,5	Passivation	Formation d'une couche d'oxyde protectrice en présence d'oxygène
Résistivité électrique (pureté commerciale) (μΩ cm)	55	Potentiel standard de réduction (V)	-1,63
Module d'élasticité E (ou module d'Young) (GPa)	105	Stabilité électrochimique	Bonne dans de nombreux électrolytes
Limite d'élasticité (MPa)	692	Conductivité ionique	Semi-conducteurs
Résistance à la rupture (MPa)	78	Capacité spécifique (mAh/g)	335 (théorique pour TiO_2 en batteries Li-ion)

Tableau II-1 : Propriétés physiques et chimiques du titane (Ti). Reproduit de la référence [20].

II.2.1.2 Les alliages de titane

Les alliages de titane sont largement utilisés dans diverses applications industrielles en raison de leurs propriétés exceptionnelles, telles que leur légèreté, leur résistance à la corrosion, et leur haute résistance mécanique. Une façon classique de distinguer les alliages de titane entre eux est de considérer leur microstructure métallurgique, en prenant en compte les parts relatives des deux phases majoritairement présentes : la phase α et la phase β. De ce point de vue, les différents alliages de titane utilisés dans diverses applications, notamment dans les microbatteries, peuvent être répartis schématiquement en trois classes : les alliages α ou quasi-α, les alliages α/β, et les alliages β-métastable.

Voici un tableau récapitulatif des alliages de titane les plus utilisés pour les microbatteries et leurs propriétés :

Alliage	Phase(s) dominante(s)	Composition (en % massique)	Propriétés physiques	Propriétés chimiques	Propriétés électrochimiques
Ti (Commercialement Pur)	α	Ti: ≥99.5%	Bonne ductilité, résistance modérée, excellente résistance à la corrosion	Faible teneur en impuretés, biocompatibilité	Faible conductivité électrique, utilisé comme matériau de référence
TA6V (Ti-6Al-4V)	α/β	Ti: 88-90%, Al: 5.5-6.75%, V: 3.5-4.5%	Haute résistance mécanique, bonne ductilité, légèreté	Bonne résistance à la corrosion, biocompatibilité	Bonne stabilité électrochimique, largement utilisé en électrodes
Ti-6242	α/β	Ti: 90%, Al: 6%, Sn: 2%, Zr: 4%, Mo: 2%	Excellente résistance à haute température, haute résistance mécanique	Bonne résistance à l'oxydation à haute température	Stabilité électrochimique à haute température
Ti-5553	β-métastable	Ti: 88.5-91.5%, Al: 4.5-5.5%, Mo: 4.5-5.5%,	Très haute résistance mécanique,	Bonne résistance à la corrosion, haute	Haute capacité de charge et de décharge, utilisé dans les

		V: 4.5-5.5%, Cr: 2.5-3.5%	bonne ductilité	résistance à l'oxydation	microbatteries avancées
Ti-10-2-3	β-métastable	Ti: 84.75-88%, V: 2.5-3.5%, Fe: 0.15-0.25%, Al: 2.25-2.75%, Cr: 0.1-0.2%	Haute résistance, bonne formabilité	Bonne résistance à la corrosion	Bonne performance électrochimique, utilisé pour applications spécifiques

Tableau II-2 : Alliages de titane et leur propriétés

Les alliages de titane de type α et α-gène offrent une excellente résistance à la corrosion mais ont une résistance limitée à basse température. Ainsi que, les alliages α + β sont plus résistants grâce à la présence des phases α et β. Les propriétés de ces matériaux dépendent de leur composition, des proportions relatives des phases α et β, du traitement thermique et des conditions de traitement thermo-mécaniques. Les alliages β se distinguent par un module élastique bas et une excellente résistance à la corrosion [17].

Parmi les alliages de titane, l'alliage Ti-6Al-4V (α+β), contenant 6 wt% d'aluminium (Al) et 4 wt% en vanadium (V), a été largement utilisé. Cet alliage a été employé pour la fabrication de nanotubes de TiO_2, qui trouvent diverses applications telles que le stockage d'énergie (MB) et les implants médicaux en raison de leur compatibilité, de leur résistance à la corrosion et de leur stabilité thermique. [13]

II.3 Les électrolytes

II.3.1 Généralités

La morphologie des nanotubes synthétisés est étroitement liée aux paramètres d'anodisation. Parmi ces paramètres, la composition de l'électrolyte joue un rôle important dans la détermination de la topographie de la couche nanostructurée. Les diverses morphologies des nanotubes (NTs) observées dans la littérature sont classées en fonction de l'évolution des compositions des électrolytes. Ainsi, on distingue quatre générations de nanotubes de TiO_2 présentant des morphologies distinctes.

1. Première génération :

La première génération de nanotubes de TiO_2 a vu le jour grâce à des méthodes utilisant des solutions aqueuses acides, généralement composées d'acide sulfurique (H_2SO_4) avec une petite quantité d'acide fluorhydrique (HF). Ces conditions ont permis une croissance initiale de nanotubes, mais les structures obtenues étaient souvent peu ordonnées, avec des parois externes irrégulières et une longueur limitée à environ 500 nm. Malgré ces limitations, cette première génération de nanotubes de TiO_2 a posé les bases pour des avancées ultérieures dans le domaine. [18]

2. Deuxième génération :

La deuxième génération de nanotubes de TiO_2 a représenté une amélioration significative par rapport à la première, grâce à un contrôle plus précis du pH de la solution d'électrolyte. En utilisant des électrolytes aqueux contenant des sels fluorés tels que le $(NH_4)_2SO_4$ ou le $(NH_4)H_2PO_4$, les chercheurs ont pu obtenir des nanotubes de TiO_2 de plus grande longueur, atteignant parfois quelques micromètres. Cependant, bien que cette génération présente une amélioration en termes de longueur et de régularité, les nanotubes obtenus montrent souvent une morphologie "bambou" avec des parois externes ondulées. [19]

3. Troisième génération :

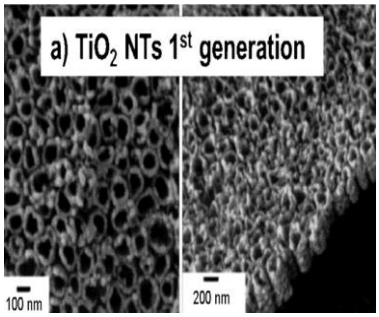
La troisième génération de nanotubes de TiO_2 a marqué une avancée majeure en utilisant des électrolytes non aqueux, principalement du glycérol ou de l'éthylène glycol, avec une faible teneur en eau. Ces conditions ont permis la synthèse de nanotubes de TiO_2 très longs, atteignant plusieurs centaines de micromètres, avec des parois externes lisses et bien ordonnées. La haute viscosité des électrolytes organiques a permis de réguler les vitesses de croissance et de dissolution de l'oxyde, favorisant ainsi la formation de parois lisses et ordonnées. [20]

4. Quatrième génération :

Pour la quatrième génération de nanotubes de TiO_2, les chercheurs ont exploré des protocoles alternatifs optimisés pour obtenir des structures hautement ordonnées. Ces approches ont souvent impliqué des techniques avancées d'anodisation, telles que l'anodisation multi-étapes [21], visant à

contrôler précisément les conditions de croissance des nanotubes. Par exemple, des chercheurs ont développé des méthodes impliquant une préparation de surface spécifique suivie d'une anodisation en plusieurs étapes pour favoriser la croissance de nanotubes avec une organisation hexagonale compacte et une grande régularité. [22]

Des études ont également exploré des approches innovantes telles que la "Rapid Breakdown Anodization" (RBA), une technique qui diffère significativement des méthodes conventionnelles. Dans le cadre de la RBA, l'électrolyte utilisé ne contient pas d'ions fluorures mais plutôt des ions perchlorates, chlorures ou bromures. Ce processus d'anodisation rapide, généralement achevé en quelques dizaines de secondes, conduit à la formation de "paquets" de nanotubes de TiO_2 de plusieurs micromètres de longueur et de petits diamètres, sans une organisation aussi régulière que celle observée dans les générations précédentes. Cependant, cette méthode peut s'avérer pertinente pour produire des poudres de nanotubes de TiO_2 à faible coût pour des applications spécifiques. [13]

NTs de TiO2	**Électrolyte**	**Caractéristiques**	**Inconvénients**	**photo**
1ère génération	Solutions aqueuses de HF	-Longueur de 0,5 µm -Faiblement auto-organisé -Côtelés	-Structures peu ordonnées -longueur limitée	

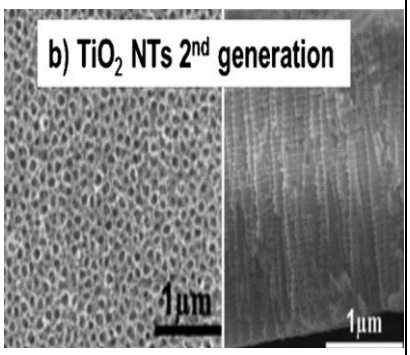
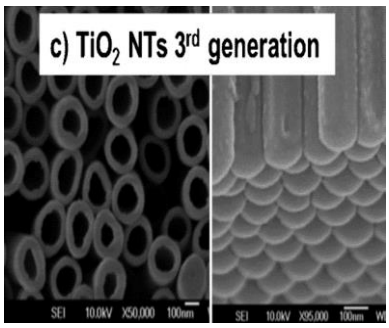
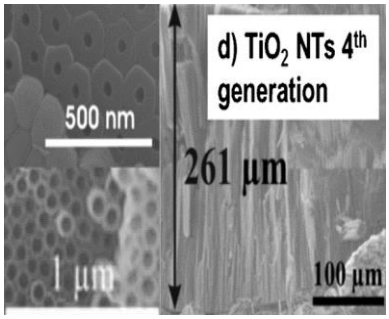
2ème génération	Solutions aqueuses de sels fluorés (0,1–0,5 wt%)	-Longueur jusqu'à 5 µm -Auto-organisés -Côtelés	-Parois ondulées -morphologie irrégulière	
3ème génération	Solutions organiques contenant des sels fluorés (0,1–0,5 wt%) et une petite quantité d'eau (0,1–5 wt%)	-Longueur jusqu'à 100–1000 µm - Auto-organisés -Lisses (côtelés si la teneur en eau dépasse un seuil critique)	-Haute viscosité des électrolytes -coût plus élevé	
4ème génération	Solutions organiques contenant des sels fluorés (0,1–0,5 wt%) et une petite quantité d'eau (généralement 0,1–5 wt%)	-Longueur jusqu'à 100–1000 µm - Hautement auto-organisés - Lisses (côtelés si la teneur en eau dépasse un seuil critique) -Ajustement précis des conditions d'anodisation ou approche multi-étapes	-Complexité des processus -coût de production plus élevé	

Tableau II-3 : Evolution des NT TiO_2 de la 1ère à la 4ème génération.

II.3.2 Influence de type d'électrolyte

La morphologie et la structure des nanotubes (NTs) de TiO_2 sont intérieurement dépendantes des conditions de synthèse, en particulier de la nature de l'électrolyte utilisé. Ce paramètre joue un rôle déterminant dans la régulation du taux d'oxydation et de dissolution électrochimique lors de la fabrication des NTs de TiO_2, à des conditions de tension et de temps similaires. Généralement, deux types d'électrolytes sont considérés : les électrolytes organiques (ou neutres) et les électrolytes aqueux.

La synthèse des NTs dans des électrolytes organiques contenant des ions F- tels que le glycérol, l'éthylène glycol, le formamide et le N-méthylformamide, conduit à la formation de nanotubes lisses et hautement ordonnés. En revanche, l'utilisation d'un électrolyte aqueux, généralement à base de HF ou mélangé avec d'autres acides, limite strictement la morphologie des NTs à quelques nanomètres en raison d'une dissolution chimique intense du TiO_2.[24]

En réduisant l'acidité de l'électrolyte, la solubilité chimique du TiO_2 diminue, ce qui permet aux NTs d'atteindre des longueurs de 2 à 4 µm. Ces observations mettent en évidence l'importance du choix de la solution appropriée pour la croissance des NTs de TiO_2. [19]

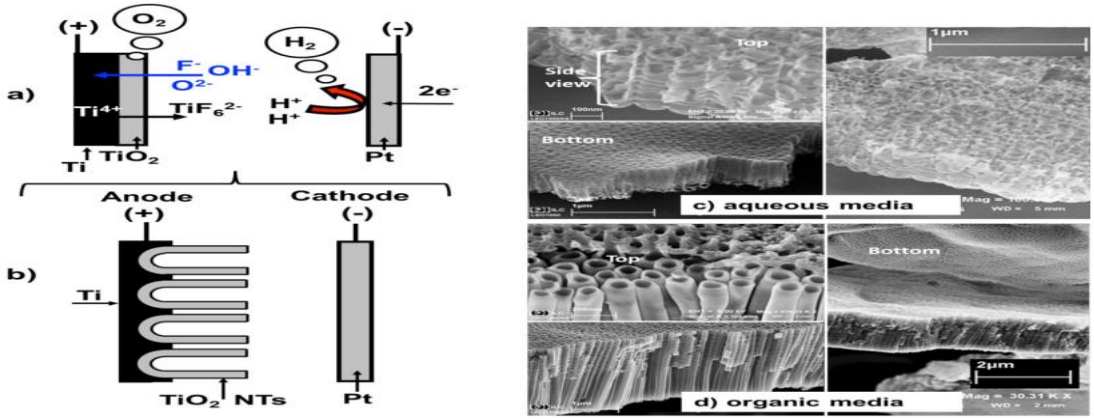


Figure II-1 Schéma des processus se produisant lors de l'anodisation du titane dans des électrolytes contenant du fluorure (a) et formation de nanotubes de TiO_2 (NTs) (b). Des exemples de NTs obtenus dans des électrolytes aqueux (c) et organiques (d) contenant du fluorure illustrent la morphologie des NTs, révélant un fond fermé en forme de coquille, un sommet ouvert et des parois latérales avec des ondulations (en milieu aqueux) ou lisses/partiellement lisses et partiellement ondulées (en milieu organique, selon la teneur en eau). [25]

II.3.2.1 Propriétés des électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux contenant des fluorures favorisent la dissolution chimique du Ti et du TiO_2, ce qui nécessite une optimisation pour permettre la croissance efficace des nanotubes de TiO_2 (NTs). Les premiers essais utilisant des électrolytes aqueux contenant du HF n'ont produit que des NTs de 0,5 μm de long [26] en raison de la forte dissolution chimique du TiO_2 dans ces milieux acides [34]. En réduisant l'acidité de l'électrolyte et en utilisant des solutions aqueuses de sels fluorés (comme Na_2SO_4/NaF ou $(NH_4)_2SO_4$/NH_4F) [28], il a été possible de diminuer le taux de dissolution chimique du TiO_2 et de faire croître des NTs plus longs, jusqu'à 2-4 μm [29]. La sélection appropriée des cations dans l'électrolyte s'est avérée pour optimiser la croissance des NTs. De plus, la présence minimale d'eau est essentielle pour soutenir le processus de formation des NTs. Enfin, les NTs instruits dans des milieux aqueux présentent souvent des ondulations sur les parois latérales, un phénomène qui est encore sujet à des discussions et à des recherches. [25]

II.3.2.1.1 Propriétés des électrolytes organiques

Dans les électrolytes organiques, l'eau résiduelle ou ajoutée est la principale source d'oxygène pour l'anodisation [30]. L'oxygène des électrolytes organiques est fortement lié au carbone, rendant son extraction plus difficile [31]. Cependant, des études [30] ont montré que l'utilisation de solvants spécifiques avec des groupes hydroxyles adjacents au carbone, à des températures élevées et avec une faible teneur en eau, permet de générer des films anodiques sans pores et non limités en épaisseur ("Non-Thickness-Limited", NTL). L'optimisation du processus d'anodisation dans des électrolytes organiques a permis de produire des NTs plus ordonnés et plus longs. Par exemple, des NTs de 7 μm de long [38] et lisses ont été obtenus en utilisant un électrolyte à base de glycérol avec une faible quantité de NH_4F. La taille et la viscosité des cations des sels fluorés influencent également la croissance et la longueur des NTs, avec des cations plus grands et plus visqueux favorisant la formation des NTs. Des méthodes d'anodisation en deux étapes et le réglage précis des paramètres d'anodisation permettent la formation de structures hexagonales auto-organisées [33]. Cependant, la dissolution limitée dans les solutions organiques entraîne souvent la formation d'une couche poreuse au sommet des NTs, qui peut être enlevée par des méthodes comme l'attaque à l'acide fluorhydrique ou le nettoyage par ultrasons [34], améliorant ainsi les performances des NTs dans diverses applications. [25]

Type d'électrolyte	Électrolytes aqueux	Électrolytes organiques
Composition	Solutions aqueuses avec fluorures (HF, Na_2SO_4/NaF, $(NH_4)_2SO_4$/NH4F)	Électrolytes organiques (glycérol, éthylène glycol) avec une faible teneur en eau
Effet sur Ti/TiO2	Favorisent la dissolution chimique de Ti et TiO_2, nécessitant une optimisation pour une croissance efficace des NTs	L'eau résiduelle ou ajoutée est la principale source d'oxygène pour l'anodisation, avec une extraction d'oxygène plus difficile en raison des liaisons fortes au carbone
Longueur des NTs obtenus	Initialement, NTs de 0,5 μm avec HF; jusqu'à 2-4 μm en optimisant l'électrolyte (moins acide, utilisation de sels fluorés)	NTs plus ordonnés et plus longs, jusqu'à 7 μm, avec des électrolytes à base de glycérol contenant du NH4F ou HF
Morphologie des NTs	NTs avec des ondulations sur les parois latérales	Films anodiques NTL (Non-Thickness-Limited), structure hexagonale auto-organisée possible, mais formation d'une couche poreuse au sommet des NTs
Facteurs influençant la croissance	Sélection des cations appropriés dans l'électrolyte, réduction de l'acidité, présence minimale d'eau	Taille et viscosité des cations des sels fluorés, solvants spécifiques avec groupes hydroxyles, température élevée, méthodes d'anodisation en deux étapes, réglage précis des paramètres d'anodisation

Inconvénients	Fort taux de dissolution chimique dans des milieux acides, structures peu ordonnées initialement	Extraction difficile de l'oxygène, formation d'une couche poreuse au sommet des NTs nécessitant des traitements supplémentaires (attaque à l'acide fluorhydrique, nettoyage par ultrasons) pour améliorer les performances

Tableau II-4 : Tableau qui représente la différence entre les électrolytes aqueux et organique

Chapitre III

Les grandeurs caractéristiques et les techniques d'élaboration des microbatteries

III. Les grandeurs caractéristiques et les techniques d'élaboration des microbatteries

Avec l'départ rapide des nouvelles technologies, telles que les dispositifs microélectroniques modernes et les véhicules électriques, la demande pour des batteries miniaturisées offrant une densité énergétique élevée et une capacité de puissance remarquable a considérablement augmenté. Les microbatteries, en particulier, jouent un rôle important dans cette révolution technologique. Elles se distinguent par leurs grandeurs caractéristiques, qui incluent la densité d'énergie par unité de volume (W h l^{-1}) et par unité de poids (W h kg^{-1}). Ces paramètres déterminent leur performance et leur adaptabilité aux applications de pointe. Dans ce contexte, l'analyse des différentes technologies de microbatteries, est essentielle pour comprendre leurs avantages et leurs limitations en termes de densité énergétique et de puissance. [24]

III.1 Grandeurs caractéristiques

III.1.1 Effet capacitif

La capacité d'un générateur électrochimique est la quantité totale d'électricité que la batterie peut stocker ou fournir lors d'une réaction électrochimique. Elle est mesurée en ampères-heures (Ah) ou en coulombs (C). La capacité indique la quantité d'énergie disponible dans la batterie, et elle détermine la durée pendant laquelle la batterie peut alimenter un dispositif ou un système avant de devoir être rechargée. Une capacité plus élevée signifie que la batterie peut stocker plus d'énergie, ce qui est important pour les applications où une longue autonomie est requise. [35]

L'expression de la capacité est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^t I.dt \qquad \text{Équation 6}$$

Où, I donné en ampère est le courant traversant le système, t la durée en heure du passage du courant.

Dans notre étude des microbatteries, la capacité des couches minces nanotubulaires de TiO_2 sera rapportée à leur masse (capacité massique exprimée en mA.h. g^{-1}), à leur volume (capacité

volumique exprimée en $\mu A.h.cm^{-2}.\mu m^{-1}$), et à leur surface (capacité surfacique en $\mu A.h.cm^{-2}$) pour la caractérisation des systèmes complets. Le terme de capacité irréversible, utilisé dans cette étude, se définit comme étant la différence entre la capacité chargée et déchargée d'un même cycle.

III.1.2 Efficacité énergétique

Le potentiel électrochimique est une mesure de la force électromotrice produite par un générateur électrochimique lorsqu'il est en fonctionnement. Il représente la différence de potentiel électrique entre les électrodes du générateur, et c'est cette différence qui permet le déplacement des charges électriques à travers le circuit externe. Le potentiel est une caractéristique clé d'un générateur électrochimique, car il détermine sa capacité à fournir de l'énergie électrique à un dispositif ou à un système. [36]

En peut écrire l'expression de la densité d'énergie par la formule :

$$W = V_{cell} . I . dt \qquad \text{Équation 7}$$

I est le courant qui traverse le générateur électrochimique (mesuré en Ampère), t est la durée du passage du courant (mesuré en h) et td (h) la durée de la décharge.

III.1.3 Durée de Vie (Cycle de Charge/Décharge) :

La durée de vie d'un générateur électrochimique est une mesure de sa fiabilité et de sa longévité dans des conditions d'utilisation normales. Elle est déterminée par le nombre de cycles de charge et de décharge que la batterie peut subir avant que ses performances ne diminuent de manière significative. La durée de vie est influencée par des facteurs tels que la stabilité des matériaux d'électrode et d'électrolyte, la réversibilité des réactions chimiques, les conditions d'utilisation et l'environnement dans lequel la batterie est utilisée. [24]

III.1.4 Densité d'Énergie (W) :

La densité d'énergie d'un générateur électrochimique mesure la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume. Elle est généralement exprimée en watts par kilogramme (W/kg) ou en watts par litre (W/L). Une densité d'énergie élevée est souhaitable car elle signifie que la batterie peut stocker plus d'énergie dans un espace donné, ce qui est important pour les applications où l'espace et le poids sont limités, comme les appareils portables et les véhicules électriques.

III.1.5 Régime de Cyclage (C/n)

Le régime de cyclage, noté par C/n, indique la vitesse à laquelle une batterie est chargée ou déchargée par rapport à sa capacité théorique maximale (Q_{max}). Un régime de cyclage de C/n signifie que la charge ou la décharge de la batterie se fait en n heures. Par exemple, un cyclage à C/5 signifie qu'il faut 5 heures pour échanger un électron par mole de matériau actif. Ce paramètre est déterminant pour comprendre et optimiser la performance de la batterie, car il affecte la durée de vie, la capacité disponible et la stabilité de la batterie lors des cycles de charge et de décharge.

III.1.6 Efficacité coulombique η

L'efficacité coulombique η (%) définit le rendement entre la quantité d'électricité délivrée lors de sa charge et la quantité d'électricité fournie lors de la décharge du matériau :

$$\eta\ \% = \frac{Q\ (charge)}{Q\ (décharge)} \times 10 \qquad \text{Équation 8}$$

III.2 Techniques d'élaboration

III.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM), est une technique avancée de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique repose sur les interactions entre un faisceau d'électrons et la matière de l'échantillon. Ces interactions provoquent des émissions de divers signaux, notamment des électrons secondaires et rétrodiffusés, ainsi que des photons X.

Les électrons secondaires sont principalement utilisés pour obtenir des images de la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés fournissent des informations sur la composition chimique et le contraste de phase, avec les zones formées d'atomes à nombre atomique élevé apparaissant plus brillantes. Les photons X permettent l'identification et la quantification des éléments chimiques présents sur la surface grâce à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). [24]

Un MEB conventionnel peut ne pas être suffisant pour observer des structures nanométriques de manière détaillée. Pour de telles observations, un MEB haute résolution, comme un MEB-FEG

(Field Emission Gun), est utilisé. Ce type de microscope utilise un canon à émission de champ pour obtenir une meilleure résolution et une observation plus fine des structures nanométriques.

Le MEB est un outil puissant pour la caractérisation morphologique et chimique des matériaux. Il est utilisé dans de nombreux domaines scientifiques et industriels pour analyser la surface des échantillons, identifier les éléments présents, et évaluer la qualité des matériaux à l'échelle nanométrique.

III.2.2 Voltamétrie Cyclique (CV)

La voltamétrie cyclique (CV) est une technique électrochimique polyvalente utilisée pour étudier les propriétés redox des espèces électroactives. Son utilisation extensive en électrochimie, chimie inorganique, chimie organique et biochimie est due à sa capacité à fournir rapidement des informations sur le comportement redox d'un matériau sur une large gamme de potentiels. Le voltammogramme obtenu présente le courant en fonction du potentiel appliqué, similaire à un spectre dans d'autres techniques analytiques. [37]

III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante pour caractériser divers systèmes électrochimiques, tels que les batteries, la corrosion, et les couches minces. Elle permet de déterminer le comportement des électrodes et de l'électrolyse dans ces systèmes. [24]

III.2.4 La Corrosion des Matériaux Métalliques

La corrosion est une problématique majeure pour les matériaux métalliques. Elle peut entraîner la perte de l'intégrité structurelle de la batterie et altérer ses propriétés de surface. En outre, la corrosion peut modifier les propriétés mécaniques de la batterie, accélérer la faiblesse et l'usure du matériau, aggravant ainsi la corrosion elle-même. Ce processus peut également perturber l'environnement physiologique (en changeant le pH) et libérer des débris pouvant causer des réactions allergiques. Dans ce contexte, limiter, comprendre et évaluer précisément la corrosion des matériaux métalliques est importante pour les applications de stockage, où une bonne résistance à la corrosion signifie que le processus est suffisamment lent pour une longue durée. Différentes méthodes de caractérisation électrochimiques, telles que la mesure du potentiel en circuit ouvert,

le tracé de courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), sont utilisées pour étudier et améliorer la résistance à la corrosion des implants métalliques. [13]

Technique d'élaboration	Paramètres Demandés
Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	- Morphologie des électrodes et des matériaux actifs. - Distribution des pores et des structures nanométriques. - Composition chimique des matériaux à l'échelle nanométrique. - Taille, forme et distribution des particules.
Voltamétrie Cyclique (CV)	- Capacité de stockage d'énergie. - Cinétique des réactions redox. - Stabilité cyclique des électrodes. - Potentiel de travail optimal. - Profil de courant en fonction du potentiel.
Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)	- Résistance de charge et polarisation. - Capacité de la double couche électrique. - Résistance de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte. - Caractérisation des processus de diffusion.
Corrosion des Matériaux Métalliques	- Taux de corrosion des matériaux métalliques. - Stabilité à long terme des matériaux dans des environnements électrochimiques. - Évaluation de la résistance à la corrosion des électrodes - Comportement électrochimique des matériaux métalliques en présence d'électrolytes.et des composants de la batterie.

Tableau III-1 Technique d'élaboration pour les propriétés demandées

Conclusion générale

Conclusion Général

L'anodisation électrochimique des nanotubes de TiO_2 représente une avancée significative dans le domaine des microbatteries, en offrant une méthode efficace et économique pour produire des structures de haute qualité et bien alignées. L'optimisation des électrolytes utilisés dans ce processus est importante pour améliorer les propriétés électrochimiques et mécaniques des nanotubes, permettant ainsi de répondre aux exigences croissantes des dispositifs électroniques miniaturisés.

Les recherches ont démontré que l'utilisation d'électrolytes organiques, joue un rôle déterminant dans le développement de nanotubes de TiO_2 de haute performance. Ces électrolytes contribuent non seulement à une meilleure conductivité ionique mais aussi à une flexibilité accrue dans la fabrication de batteries de diverses formes et tailles, adaptées aux applications modernes.

Le titane et ses alliages, grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques et leur biocompatibilité, restent des matériaux de choix dans les applications biomédicales et énergétiques. Les nouveaux alliages de titane, comme le TA6V, sont développés pour répondre aux exigences spécifiques de non-toxicité et de performance améliorée.

En conclusion, l'amélioration des paramètres d'anodisation des nanotubes de TiO_2 grâce à des électrolytes optimisés ouvre de nouvelles perspectives pour la conception de microbatteries tout-solide plus efficaces et durables. Cette recherche contribue à relever les défis actuels de la miniaturisation et de la performance énergétique, tout en soutenant le développement de technologies de pointe dans les domaines des dispositifs médicaux, de la microélectronique et des systèmes de stockage d'énergie.

REFERENCES

[1] Wei Wen, Jin-Ming Wu,Yin-Zhu Jiang,, «Titanium dioxide nanotrees for high-capacity lithium-ion,» *journal of materials* , p. 1, 2016.

[2] N. A. Kyerematen, «Self-Organised TiO2 Nanotubes for 2D or 3D Li-Ion,» 2014.

[3] Andrea Lamberti , Nadia Garinoa, Adriano Sacco, «Vertically aligned TiO2 nanotube array for high rate Li-based,» *Electrochimica Acta*, 2013.

[4] A. Atyaoui, «ELABORATION DE TiO2 SOUS FORME DE COUCHE MINCE DOPÉE ET NANOTUBULAIRE : CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE ET PERFORMANCE PHOTOCATALYTIQUE,» 2013.

[5] E. NGABOYAMAHINA, «SYNTHESE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUES DE STRUCTURES TiO2 NANOTUBULAIRE/POLYMERES CONDUCTEURS,» 2014.

[6] Cattarin, S.; Musiani, M.; Tribollet, B, «Electrodissolution in Acid Fluoride Medium:,» *Journal of The Electrochemical Society*, 2002.

[7] K. ATAMNIA, «Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des gels,» 2018.

[8] E. NGABOYAMAHINA, «Synthèse et caractérisation électrochimiques de,» 2014.

[9] Tsai, C.-C.; Teng, «Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube,» *Chemistry of Materials*, 2004.

[10] Hoyer, «Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array,» 1996.

[11] Yu Fu , Anchun Mo, «the Electrochemically Self-organized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications,» 2018.

[12] Q. Cai, «The effect of electrolyte composition on the fabrication,» *journal of matirials* , 2005.

[13] F. Hilario, «Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO2,» 2018.

[14] D. Regonini , C.R. Bowen , A. Jaroenworaluck , R. Stevens , «A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized,» 2013.

[15] E. VERMESSE, «Étude de l'influence du décapage et d'anodisations compacte et poreuse sur l'intégrité de surface et la résistance en fatigue de l'alliage de titane TA6V,» 2014.

[16] Xuanyong Liua,Paul K. Chu , , Chuanxian Ding, «Surface modification of titanium, titanium alloys,and related materials for biomedical applications,» 2004.

[17] P.J. Bania, in: D. Eylon, R.R. Boyer, D.A. Koss, «Titanium Alloys in the 1990's,» 1993.

[18] G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, «STRUCTURE AND GROWTH OF ANODIC OXIDE FILMS ON TITANIUM AND TAGV ALLOY*,» *Journal of the Less-Common Metals,* 1977.

[19] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, «High-aspect-ratio TiO2 nanotubes by anodization of titanium,» 2005.

[20] Jan M. Macak, Hiroaki Tsuchiya, Luciano Taveira,Saule Aldabergerova, Patrik Schmuki, «Smooth Anodic TiO2 Nanotubes,» 2005.

[21] Y. Shin, S. Lee, «Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO2 Nanotubes,» 2008.

[22] G.D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, M. Jaskuła, «Anodic growth of TiO2 nanopore arrays at various temperatures, Electrochim,» 2013.

[24] F. Henia, «Etude, réalisation et caractérisation des couches minces de TiO2 nanotubulaires dopées et non dopées pour application microbatteries au lithium,» 2019.

[25] D. Regonini , C.R. Bowen , A. Jaroenworaluck , R. Stevens, «A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO2 nanotubes,» 2013.

[26] Dawei Gong, Craig A. Grimes, omman K. Varghese, Wenchong Hu, R. S. Singh, Zhi Chen & Elizabeth C. Dickey , «Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation,» *Journal of Materials Research,* 2011.

[27] Oomman K. Varghese,Dawei Gong,Maggie Paulose,Craig A. Grimes ,Elizabeth C. Dickey, «Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays,» *Journal of Materials Research,* 2011.

[28] J. M. Macak, L. V. Taveira, H. Tsuchiya, K. Sirotna, J. Macak , P. Schmuki, «Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization,» *Journal of Electroceramics ,* 2006.

[29] Qingyun Cai,Maggie Paulose,Oomman K. Varghese ,Craig A. Grimes, «The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation,» *Journal of Materials Research,* 2011.

[30] T. K. ,. P. L. Brian Melody, «The Non-Thickness-Limited Growth of Anodic Oxide Films on Valve Metals,» 1998.

[31] R. G. Kelly, P. J. Moran, J. Kruger, C. Zollman and E. Gileadi, «assivity of Fe in Anhydrous Propylene Carbonate,» 1989.

[32] Y.-M. Li , L. Young, «Non-Thickness-Limited Growth of Anodic Oxide Films on Tantalum,» *The Electrochemical Society,* 2001.

[33] Maggie Paulose, Haripriya E. Prakasam, Oomman K. Varghese, Lily Peng, Ketul C. Popat, Gopal K. Mor, Tejal A. Desai, and Craig A. Grimes, «TiO2 Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion,» *The Journal of Physical Chemistry C,* 2007.

[34] Maggie Paulose, Karthik Shankar, Sorachon Yoriya, Haripriya E. Prakasam, Oomman K. Varghese, Gopal K. Mor, Thomas A. Latempa, Adriana Fitzgerald, and Craig A. Grimes, «Anodic Growth of Highly Ordered TiO2 Nanotube Arrays to 134 μm in Length,» *the Journal of Physical Chemistry B*, 2006.

[35] D. R. T. B. Linden, «Battery Power and Products Technolog,» 2008.

[36] N. J. Dudney, «Solid-state thin-film rechargeable batteries,» *Materials Science and* , 2005.

[37] Peter T. Kissinger, William R. Heineman, «Cyclic Voltammetry,» 1983.