

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
**Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou**

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique  
Département d'Electronique



**THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : **Electronique**  
Option : **Microélectronique**

Présenté par

**M<sup>elle</sup> FRAOUCENE Henia**

Thème

**Etude, réalisation et caractérisation des couches minces de TiO<sub>2</sub> nanotubulaires dopées et non dopées pour application microbatteries au lithium**

Devant le jury d'examen

M.Med Said BELKAID	Président	Professeur	UMMTO
M <sup>lle</sup> Djedjiga HATEM	Rapporteur	M.C.A	UMMTO
M <sup>m</sup> c Razika TALA-IGHIL	Examinatrice	Professeur	UAM Boumerdès
M. Abderrahmane MOUSSI	Examineur	Dir. De recherches	CRTSE
M. Mustapha MOUDOUD	Examineur	M.C.A	UMMTO
M. Fayçal BENSOUICI	Examineur	M.C.A	Univ. Khenchla

**Résumé :** Le développement de systèmes électroniques miniaturisés est à l'origine de nombreuses études actuellement entreprises sur les microbatteries au lithium. Dans ce contexte technologique important, ce travail de thèse est porté sur l'étude des couches minces d'oxyde de titane nanotubulaires (TiO<sub>2</sub> NTs), préparés par anodisation électrochimique de titane et d'alliage de titane Ti-6Al-4V pour une utilisation comme électrode négative dans les microbatteries au lithium. Tout d'abord ce travail a débuté par la synthèse, l'optimisation et la caractérisation de TiO<sub>2</sub> NTs développés sur le titane. Dans cette partie, l'influence des paramètres d'anodisation sur leurs propriétés physique a été étudiée. Par la suite, des couches d'oxydes mixtes NTs ont été obtenues par l'anodisation d'alliage Ti-6Al-4V dans un électrolyte au fluorure d'éthylène glycol en faisant varier la teneur en eau. Une structure en nid d'abeille et poreuse a été obtenue à faible teneur en eau due à la différence de composition chimique de l'alliage Ti-6Al-4V qui a provoqué une gravure électrochimique non uniforme. Tandis qu'une structure NTs est formée avec une augmentation supplémentaire de la teneur en eau. Enfin, la caractérisation électrochimique de l'électrode négative d'oxyde mixtes nanotubulaires issus d'alliage Ti-6Al-4V présente également de bonnes performances de cyclage, délivrant une capacité réversible de 82 mAh.g<sup>-1</sup> (34 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>) à un taux 1 C sur 50 cycles.

**Mots clés :** TiO<sub>2</sub> NTs, l'alliage Ti-6Al-4V, anodization, microbatteries au lithium, électrode négative.

**Abstract:** The development of miniaturized electronic systems is at the origin of many studies currently undertaken on lithium microbatteries. In this important technological context, this PhD work focuses on the study of nanotubular titanium oxide thin films (TiO<sub>2</sub> NTs), prepared by electrochemical anodization of titanium and Ti-6Al-4V titanium alloy, for a use as a negative electrode in lithium microbatteries. First of all this work started with the synthesis, the optimization and the characterization of TiO<sub>2</sub> NTs developed on the titanium foil. The influence of the anodizing parameters on their physical properties was studied. Subsequently, mixed oxide NTs layers were obtained by anodizing Ti-6Al-4V alloy in fluoride ethylene glycol electrolyte by varying the water content. A honeycomb and porous structure was obtained at low water content due to the difference in chemical composition of the Ti-6Al-4V alloy which caused non-uniform electrochemical etching. While a NTs structure is formed with a further increase in water content. Finally, the electrochemical characterization of the nanotubular mixed oxide negative electrode derived from Ti-6Al-4V alloy also has good cycling performance, delivering a reversible capacity of 82 mAh.g<sup>-1</sup> (34 μAh.cm<sup>-2</sup>. μm<sup>-1</sup>) at 1 C rate over 50 cycles.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> NTs, Ti-6Al-4V alloy, electrochemical anodization, lithium microbatteries, negative electrode.

# Remerciements

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont effectués dans le cadre de projet **N°16 MDU 970**, Commission mixte d'évaluation et de prospective - Programme Hubert Curien (CMEP-PHC) TASSILI, entre laboratoire des technologies avancés du génie électrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO) Algérie et l'Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP), équipe OPTO-PV de l'Université Paul CEZANNE Aix Marseille III France.

Je tiens à adresser d'abord mes remerciements au Professeur *BELKAID Mohammed Saïd* Doyen de la Faculté Génie Electrique et d'Informatique de l'UMMTO et responsable de l'accord programme (**N°16 MDU 970**) côté Algérien. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour son encouragement, sa confiance et son aide qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail.

Je tiens à adresser également mes profonds remerciements à Madame *HATEM Djedjiga* Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO d'avoir assuré la direction de cette thèse. Je la remercie pour sa totale disponibilité et ses compétences scientifiques m'ont été extrêmement précieuses. Merci de m'avoir donné la liberté de faire évoluer ma thèse dans la direction que j'ai choisie et pour toutes les discussions qui ont terriblement fait avancer ma thèse !

Je remercie vivement monsieur *PASQUINELLI Marcel* Professeur à l'Université Paul CEZANNE Aix Marseille III, laboratoire IM2NP, équipe OPTO-PV et responsable de l'accord programme (**N°16 MDU 970**) côté de la France. Je vous remercie pour l'accueil, les conseils, encouragements et pour tous les efforts qu'il a faits pour réussir mes stages dans le cadre de programme CMEP.

Je souhaite également remercier chaleureusement Madame *VACANDIO Florence* maître de conférences à l'Université Paul CEZANNE Aix Marseille III, laboratoire Matériaux Divises, Interfaces, Réactivité, Électrochimie (MADIREL). Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je la remercie pour m'avoir accordé sa confiance et d'avoir permis que ce travail se déroule dans les meilleures conditions.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude pour Monsieur *MEGHERBI Mohamed* professeur à l'UMMTO pour son encouragement et d'avoir assuré la direction de cette thèse durant les deux premières années.

Je tiens à remercier Monsieur *Mohammed Saïd BELKAID* Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de me faire l'honneur de présider le jury de ma soutenance de doctorat.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : *Madame Razika TALA-IGHIL* Professeur à l'Université M'hamed Bouguerra, *Monsieur Abderrahmane MOUSSI* Directeur de recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) Algérie, *Monsieur Mustapha MOUDOUD* Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO et *Monsieur Fayçal BENSOUICI* Maître de Conférences Classe A à l'Université Khenchla Algérie.

Je tiens également à remercier Monsieur *Thierry Djenizian*, Professeur à l'école des Mines de Saint-Étienne - Campus Georges Charpak Provence Gardanne France, pour le temps, les conseils précieux et l'attention qu'il a portée afin d'améliorer le travail. Par ailleurs, j'exprime mes remerciements à Madame *Marielle EYRAUD* maître de conférences à l'Université Paul CEZANNE Aix Marseille III, laboratoire MADIREL pour son aide et discussions intéressantes.

Mes remerciements s'adressent également aux doctorants et chercheurs des équipes ELMA et OPTO-PV avec qui j'ai eu le plaisir de travailler dans une ambiance agréable tout au long de mes stages, *Visensia ADE SUGIAWATI*, *Girish SALIAN*, *kekelidavid N'KONOU*, *Ephrem Terefe WELDEKIDAN*, *david DUCHE*, *Carmen Maria RUIZ HERRERO*, et *Ahmed Mohamed CHERIF* doctorant à l'Unité de Physique des Dispositifs à Semi-conducteurs (UPDS), Faculté des Sciences de Tunis qui m'a aidé sur les mesures d'absorptions.

Je remercie également Madame *Carine CHASSIGNEUX* Responsable service de diffraction des rayons-X pour avoir effectué tous mes diffractogrammes de rayons X. J'ai également une pensée toute particulière pour *Monsieur DOMINICI Christian*, *Madame Martiane CABIE* et *Madame Andrea CAMPOS* Ingénieurs au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse (CP2M) de l'Université Aix Marseille pour m'avoir permis et aidé à réaliser les micrographies MEB.

Je voudrais rendre un hommage particulier à mon frère *FRAOUCENE Abderrahim* et mon oncle *ABDERRAHMANI Amar* pour tous leurs travaux, leurs conseils et leurs patiences.

Enfin, grand merci à tous les collègues doctorants et enseignants du laboratoire LATAGE ainsi que les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens, grand merci.

# Dédicace

*Je dédie ce travail*

✚ à la mémoire de ma sœur Radia

✚ à mes parents

✚ à mes frères et sœurs

✚ et à tous ceux qui me sont chers

# Liste des publications

## Publications

- 1- Fraoucene H, Sugiawati VA, Hatem D, Belkaid MS, Vacandio F, Eyraud M, Pasquinelli M and Djenizian T, (2019) Optical and Electrochemical Properties of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays From Anodized Ti-6Al-4V Alloy. *Front. Chem.* 7:66. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2019.00066/full>
- 2- FRAOUCENE, Henia, HATEM, Djedjiga, VACANDIO, Florence, et PASQUINELLI M. (2019), TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Nanograss Structure: The Effect of the Anodizing Voltage on the Formation Mechanism and Structure Properties. *Journal of Electronic Materials*, p. 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-06951-y>
- 3- Fraoucene, H., Hatem, D., Vacandio, F., et Pasquinelli, M. (2019). Morphology and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays Synthesized by Electrochemical Method. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 9(1), 121-127. <https://doi.org/10.2174/2210681208666180411154247>

## Conférences Internationale

- 1- Fraoucene H, Belkaid MS, Vacandio F, Hatem D, and Pasquinelli M, Morphology and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays Synthesized by Electrochemical Method, Photovoltaic Technical Conference - From Advanced Materials and Processes to Innovative Applications (PVTC) **2017**, Marseille-FRANCE.
- 2- H.Fraoucene, Dj.Hatem, M.S.Belkaid, Optimization of the synthesis parameter of TiO<sub>2</sub> nanotubes and their interests in the photovoltaic activity 'Gratzel Solar Cell', 2017 Third International Conference on Electrical Engineering And Control Applications ICEECA'17, November, 21-23, **2017**, Constantine, ALGERIA.
- 3- Henia FRAOUCENE, Djedjiga HATEM, Mohamed-Said BELKAID, influence of anodization time on the growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes and their properties, "ICEST **2018**", Sétif, ALGERIA.
- 4- Hatem D, Fraoucene H, Belkaid MS, Vacandio F, and Pasquinelli M, Production of High quality of TiO<sub>2</sub> -NTs for solar cells application, 6 th International Conference on Green Energy and Environmental Engineering GEEE-**2019**, Tabarka Tunisia.

## Conference Nationale

- 1- H. Fraoucene, Dj. Hatem, M.S. Belkaid, TiO<sub>2</sub> nanotubes: factors influencing the growth mechanism and their applications in the degradation of water " photocatalysis ", conférence Nationale sur la Chimie des Matériaux, CNCM 2 et 3 Juillet **2019**, Boumerdes- ALGERIA.

# Sommaire

---

REMERCIEMENTS .....	I
DÉDICACE .....	IV
LISTE DES PUBLICATIONS .....	V
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>4</b>
INTRODUCTION.....	4
<b>I. GÉNÉRALITÉS SUR LES MICRO–BATTERIES AU LITHIUM .....</b>	<b>5</b>
I.1. Description d’une micro–batterie au Lithium .....	5
I.2. Principe de fonctionnement d’une micro–batterie .....	10
I.3. Les grandeurs caractéristiques.....	12
I.3.1. La capacité .....	13
I.3.2. Energie.....	13
I.3.3. Puissance .....	14
I.3.4. Efficacité coulombique $\eta$ .....	14
I.3.4. Potentiel de fonctionnement ( $V_{cell}$ ) .....	14
I.3.5. Durée de vie .....	15
I.3.6. Régime de cyclage .....	16
<b>II. LES MATÉRIAUX ACTIFS UTILISÉS DANS LES MICRO–BATTERIES AU LITHIUM.....</b>	<b>16</b>
II. 1. Les matériaux d’électrode positive (cathode) .....	17
II. 1.1. L’oxyde lamellaire $LiCoO_2$ .....	18
II. 1.2. L’oxyde spinelle $LiMn_2O_4$ .....	19
II. 1.3. L’oxyde olivine $LiFePO_4$ .....	20
II. 1.4. L’oxyde tavorite $LiFeSO_4F$ .....	21
II. 2. Les matériaux d’électrodes négative (anode).....	21
II. 2.1. Les alliages de lithium.....	23
II.2.2. Matériaux de conversion.....	24
II.2.3. Matériaux d’intercalation / désintercalation .....	25
II.3. L’électrolyte .....	28
II.3.1. Les électrolytes liquides.....	28
II.3.2. Les électrolytes polymères .....	29
II.3.3. Les électrolytes solides.....	30
<b>III. AMÉLIORATION DES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES D’ÉLECTRODES NÉGATIVE DE DIOXYDE DE TITANE NANOSTRUCTURÉES .....</b>	<b>30</b>
<b>IV. LES NANOTUBES DE DIOXYDE DE TITANE.....</b>	<b>32</b>

IV.1. Elaboration des nanotubes de dioxyde de titane .....	34
IV.2. Les paramètres influençant la morphologie des NTs TiO <sub>2</sub> .....	37
IV.2.1. Influence de la tension d’anodisation .....	37
IV.2.2. Influence de la durée d’anodisation .....	38
IV.2.3. Influence de type d’électrolyte .....	38
IV.2.4. Influence de la concentration en fluore .....	39
IV.3. Synthèse des nanotubes de TiO <sub>2</sub> à partir d’alliage de titane .....	40
V. CONCLUSION .....	42
VI. RÉFÉRENCES DE CHAPITRE I .....	43
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES D’ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION DES COUCHES NANOTUBULAIRES .....</b>	<b>57</b>
INTRODUCTION .....	57
I. TECHNIQUE D’ÉLABORATION DE TiO <sub>2</sub> NTS .....	58
I.1. Préparation des échantillons .....	58
I.2. Anodisation électrochimique .....	59
II. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS DE SURFACE .....	62
II.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	62
II.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	64
II.3. Spectroscopie UV-Visible .....	66
III. ASSEMBLAGE DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE TYPE SWAGELock .....	67
IV. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE .....	69
IV. 1. Chronoampérométrie (CA) .....	69
IV. 2. Voltamétrie cyclique (CV) .....	69
IV. 3. Mesure galvanostatique .....	70
IV. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	71
IV.5. Analyse Mott-Schottky .....	74
V. CONCLUSION .....	76
VI. RÉFÉRENCES CHAPITRE II .....	76
<b>CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX .....</b>	<b>78</b>
INTRODUCTION .....	78
I. ELABORATION DE TiO <sub>2</sub> NTS À PARTIR DE L’ANODISATION DE LA FEUILLE DE TITANE .....	79
I.1. Influence de la tension d’anodisation .....	79
I.1.1. Caractérisation morphologique .....	79
I.1.2. Mesure Chronoampérométrie (CA) .....	85
I.1.3. Caractérisation structurale .....	86

I.1.4. Caractérisation optique .....	88
I.1.5. Caractérisation électronique .....	90
I.1.6. Caractérisation électrochimique .....	93
I.2. Influence de temps d'anodisation .....	95
I.2.1. Caractérisation morphologique.....	95
I.3. Influence de la teneur en H <sub>2</sub> O .....	97
I.3.1. Caractérisation morphologique.....	97
I.3.2. Caractérisation structurale.....	101
I.3.3. Caractérisation optique .....	101
I.4. Influence de type d'électrolyte .....	103
I.4.1. Caractérisation morphologique.....	104
I.4.2. Caractérisation optique.....	108
<i>II. ELABORATION D'OXYDES MIXTES NANOTUBULAIRES À PARTIR DE L'ANODISATION D'ALLIAGE DE TITANE Ti-6Al-4V</i>	<i>109</i>
II.1. Influence de la teneur en H <sub>2</sub> O .....	109
II.1.1. Caractérisation morphologique.....	109
II.1.2. Caractérisations structurale .....	112
II.1.3. Caractérisation optique .....	113
<i>III. PERFORMANCE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA CELLULE À DEUX ÉLECTRODES « TYPE SWAGELock »</i> .....	<i>116</i>
III.1. Cyclage Voltampérométrie (CV) .....	116
III.2. Mesure galvanostatique .....	118
<i>IV. DOPAGE DES NANOTUBES DE TiO<sub>2</sub></i> .....	<i>121</i>
<i>V. CONCLUSION</i> .....	<i>124</i>
<i>VI. RÉFÉRENCES CHAPITRE III</i> .....	<i>125</i>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b> .....	<b>133</b>

# **Introduction générale**

---

# **Introduction générale**

Les systèmes de stockage d'énergie à haute densité de puissance et d'énergie disponibles dans les supercondensateurs et les batteries au lithium à grande échelle ont été largement étudiés pour répondre aux besoins du marché. Cependant, les dispositifs microélectroniques modernes tels que l'alimentation de secours pour les mémoires informatiques, les systèmes microélectromécaniques (MEMS), les implants médicaux, les cartes à puce, les étiquettes d'identification par radiofréquence (RFID) et les capteurs à distance ont nécessité le développement de sources d'alimentation hautes performances à l'échelle microscopique [1]. Récemment, la miniaturisation d'appareils électroniques nécessite des densités d'énergie volumiques plus élevées pour répondre à la demande du produit. Dans ce contexte, le développement des micro-batteries au lithium constitue une solution alternative viable.

Les micro-batteries au lithium (plus rigoureusement micro-accumulateurs) se définissent et fonctionnent exactement selon le même principe que les accumulateurs classiques (conventionnels). Elles sont constituées d'un empilement de couches minces de matériaux actifs pour une épaisseur comprise entre quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, sachant que l'empilement total ne doit pas dépasser la dizaine de micromètres d'épaisseur pour une surface allant de quelques  $\text{cm}^2$  au quelques  $\text{mm}^2$  [2]. Elles se caractérisent également par l'emploi d'un électrolyte solide qui permet l'utilisation de la technologie lithium métal comme électrode négative sans poser de problèmes de sécurité.

L'utilisation de matériaux actifs (matériaux d'anode et cathode) sous forme de couches minces limite la capacité totale d'énergie stockée par ces dispositifs. Leurs performances et leurs applications ne peuvent donc en aucun cas être comparées à celles des accumulateurs lithiums classiques. Dans ce contexte, le développement d'électrodes nanoarchitecturées est l'une des approches les plus prometteuses pour réaliser le paradigme trois dimensions (3D) des micro-batteries lithium en adoptant le concept « Lithium-ion » ou « rocking-chair » [3]. La conception 3D consiste simplement à avoir des anodes et des cathodes avec des surfaces nanoarchitecturées exposées à l'électrolyte en trois dimensions. Les matériaux nanostructurés unidimensionnels (1D) tels que les nanofibres et les nanotubes sont particulièrement intéressants pour les batteries lithium-ion, en raison de leur grand rapport surface/volume, de l'amélioration du transfert d'électrons et de leur aptitude à supporter les variations de volume de l'électrode pendant le cyclage [4].

Parmi tous les matériaux d'anode potentiels [5, 6], les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  NTs) possèdent des caractéristiques remarquables pour la conception de micro-batteries au lithium 3D. En effet, la nanoarchitecture poreuse auto-organisée permet une bonne diffusion des ions lithium dans les pores. La structure et la morphologie 1D permettent un transfert de charge efficace dans l'axe du tube, ce qui se traduit par une bonne conductivité électronique de la couche de  $\text{TiO}_2$  NTs par rapport à un film composé de nanoparticules. De plus, les  $\text{TiO}_2$  NTs présentent une très bonne rétention de capacité, particulièrement aux cinétiques rapides [7].

Malgré ces caractéristiques prometteuses de  $\text{TiO}_2$  NTs, le  $\text{TiO}_2$  (anatase ou rutile) ne peut contenir que  $0,5 \text{ Li}^+$  par unité de formule (de tube), ce qui correspond à une capacité théorique de  $168 \text{ mA h g}^{-1}$ . Par conséquent, plusieurs approches ont été étudiées pour améliorer les performances globales de  $\text{TiO}_2$  NTs pour la conception de micro-batteries au lithium 3D à hautes performances, comprenant l'utilisation de nanofibres de carbone/graphène, la modification de surface de  $\text{TiO}_2$  NTs par dopage, ou le dépôt d'une couche atomique (atomic layer deposition « ALD ») d'un revêtement d'alumine.

Dans notre travail de thèse, une nouvelle stratégie a été mise en œuvre pour modifier les propriétés physique d'oxyde de titane NTs et ainsi améliorer les performances électrochimiques. Des  $\text{TiO}_2$  NTs auto-organisés incorporant des oxydes de Vanadium et d'Aluminium ont été fabriqués par anodisation électrochimique (oxydation anodique) d'alliages de titane Ti-6Al-4V ("TA6V", contenant 6 wt% d'aluminium (Al) et 4 wt% en vanadium (V)) pour une utilisation dans les micro-batteries au lithium.

Les NTs synthétisés à partir d'alliage TA6V peuvent être utilisé dans une large gamme d'applications telles que les applications de substitut osseux, y compris les implants orthopédiques et dentaires en raison de leur compatibilité, de leur excellente résistance à la corrosion et de leur bonne stabilité thermique [8]. Cependant, à notre connaissance, il n'y a pas eu à ce jour de rapport sur l'utilisation de l'alliage TA6V anodisé comme matériau d'anode dans les micro-batteries au lithium. Pour cela, le travail entrepris dans le cadre de cette thèse, s'est intéressé à l'étude de la nanoarchitecture auto-organisée de  $\text{TiO}_2$  et de développer l'électrode négative lithiée composée d'oxydes mixtes NTs en appui sur l'anodisation d'alliage de titane Ti-6Al-4V, en vue de l'utilisation de ce type d'électrode dans les demi-cellules de test au lithium type Swagelok.

Dans ce contexte, ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres, le premier chapitre présente quelques généralités sur les micro-batteries au lithium et introduit le contexte

bibliographique de cette étude. Le principe de fonctionnement d'une micro-batterie au lithium et les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer leurs performances électrochimiques sont dressées. Après un bref rappel sur les matériaux utilisés dans les micro-batteries au lithium notamment le TiO<sub>2</sub> NTs. Ce chapitre décrira également les méthodes de synthèses, le mécanisme de formation ainsi les facteurs influencent la croissance d'oxyde NTs.

Le deuxième chapitre rapporte les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisations utilisées dans cette étude. On a détaillé le processus d'anodisation électrochimique qui a été utilisé pour développer des couches de TiO<sub>2</sub> NTs à partir de titane pur et l'alliage de titane TA6V. On a rappelé également les principes de base ainsi que les conditions opératoires des différents techniques utilisées dans ce travail pour caractériser les couches minces NTs et notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, la voltamétrie cyclique et le cyclage galvanostatique. Enfin, la dernière partie est réservé au montage de la cellule électrochimique type Swagelok afin d'évaluer le comportement et les performances électrochimiques des oxydes mixtes NTes développés sur l'alliage TA6V.

Le troisième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux obtenus sur l'élaboration des couches NTs et présente aussi les résultats de tests des performances électrochimiques obtenues concernant l'utilisation d'oxyde mixtes NTs comme matériau d'anode dans les micro-batteries au lithium. Il présente les résultats de caractérisations des différents paramètres de synthèse des couches NTs telle que l'effet de la teneur en eau, le type d'électrolyte, la tension et la durée d'anodisation. Une partie de ce chapitre également porte à l'analyse des performances électrochimiques de matériau d'électrode négative.

Une conclusion générale donnera une synthèse du travail effectué et résumera les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées.

### Références Introduction

- [1] Goodenough, J. B., et Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167-1176. (2013).
- [2] Yoshio, M., Brodd, R. J., et Kozawa, A., Lithium-ion batteries (Vol. 1) Science and Technologies. New York: Springer. (2009).
- [3] Scrosati, B., History of lithium batteries. *Journal of solid state electrochemistry*, 15 (7-8), 1623-1630. (2011).
- [4] Zhao, C., Lu, Y., Liu, H., et Chen, L., First-principles computational investigation of nitrogen-doped carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion and potassium-ion batteries. *RSC Advances*, 9(30), 17299-17307. (2019).
- [5] Chen, Y., Li, X., Park, K., Song, J., Hong, J., Zhou, L., Mai, Y. W., Huang, H., et Goodenough, J. B. Hollow carbon-nanotube/carbon-nanofiber hybrid anodes for Li-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 135(44), 16280-16283. (2013).
- [6] Liu, Z., Yu, Q., Zhao, Y., He, R., Xu, M., Feng, S., Li, S., Zhou, L., et Mai, L., Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 48(1), 285-309. (2019).
- [7] Li, S., Zhang, Y., et Huang, J., Three-dimensional TiO<sub>2</sub> nanotubes immobilized with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 793-800. (2019).
- [8] İzmir, M., Tufan, Y., Tan, G., et Ercan, B., Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V foams having nanotubular surfaces for orthopaedic applications. *Surface and Interface Analysis*, 51(9), 954-963. (2019).

# **Chapitre I : Généralités et contexte bibliographique**

---

## **Chapitre I : Généralités et contexte bibliographique**

### **Sommaire**

<i>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE .....</i>	<i>4</i>
<i>INTRODUCTION .....</i>	<i>4</i>
<i>I. GÉNÉRALITÉS SUR LES MICROBATTERIES AU LITHIUM.....</i>	<i>5</i>
<i>II. LES MATÉRIAUX ACTIFS UTILISÉS DANS LES MICROBATTERIES AU LITHIUM .....</i>	<i>16</i>
<i>III. AMÉLIORATION DES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES D'ÉLECTRODES NÉGATIVE DE DIOXYDE DE TITANE NANOSTRUCTURÉES.....</i>	<i>30</i>
<i>IV. LES NANOTUBES DE DIOXYDE TITANE.....</i>	<i>32</i>
<i>V. CONCLUSION .....</i>	<i>42</i>
<i>VI. RÉFÉRENCES DE CHAPITRE I.....</i>	<i>43</i>

### **Introduction**

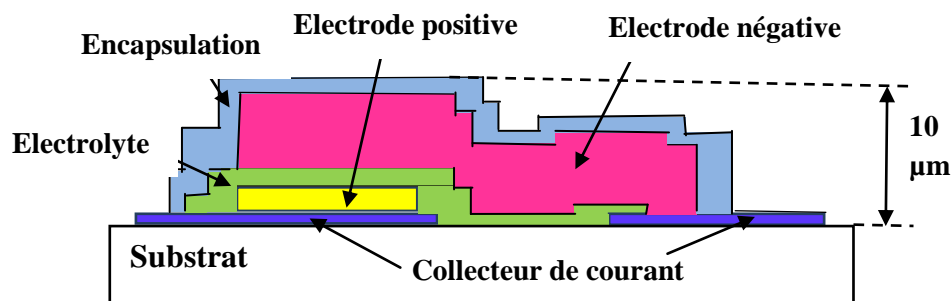
Les dispositifs microélectroniques modernes tels que les implants médicaux, les cartes à puce, les capteurs à distance,... nécessitent le développement des sources d'alimentation hautes performances à l'échelle microscopique. La miniaturisation de ces sources d'énergie est un prix défi pour répondre aux exigences du marché des appareils électroniques. Dans ce contexte, les micro-batteries aux Lithium (LiB) représentent un bon candidat en raison de leurs propriétés remarquables.

Ce chapitre présente quelques généralités sur les micro-batteries au lithium et introduit le contexte bibliographique de cette étude. Tout d'abord, un rappel concernant le principe de fonctionnement d'une micro-batterie au lithium et les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer leurs performances électrochimiques. Ensuite, on s'intéresse aux matériaux d'électrodes utilisés dans les micro-batteries au lithium. Enfin, un accent est mis sur le matériau étudié dans le cadre de cette thèse à savoir les nanotubes de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> NTs) développés sur la feuille de Ti et l'alliage Ti-6Al-4V utilisés comme électrode négative pour la micro-batterie au lithium. Les méthodes de synthèse, le mécanisme de formation ainsi que les facteurs influençant la croissance de ce matériau ont été étudiés.

## I. Généralités sur les micro–batteries au Lithium

### I.1. Description d'une micro–batterie au Lithium

Les micro–batteries sont des composants essentiels intégrables dans les systèmes miniaturisés et des appareils électroniques. Classiquement, ces micro–batteries (dite micro–accumulateurs) sont composées de deux électrodes (négative et positive) à films minces tels que l'anode et la cathode séparées par un électrolyte liquide ou solide qui assure le transport d'ions entre ces électrodes. Celles-ci sont de bons conducteurs électroniques, tandis que l'électrolyte est un conducteur ionique qui doit être un isolant électronique pour éviter tout risque de court-circuit. Une description d'une micro–batterie bidimensionnelle (2D) conventionnelle (en couches minces) est illustrée à la Figure I.1. Chaque composant possède une épaisseur comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres, sachant que l'empilement total ne doit pas dépasser la dizaine de micromètres d'épaisseur pour une surface allant du  $\text{cm}^2$  au  $\text{mm}^2$ . Une couche barrière dite d'encapsulation, est nécessaire dans la plupart des cas pour protéger le micro–accumulateur du milieu extérieur [1-3].



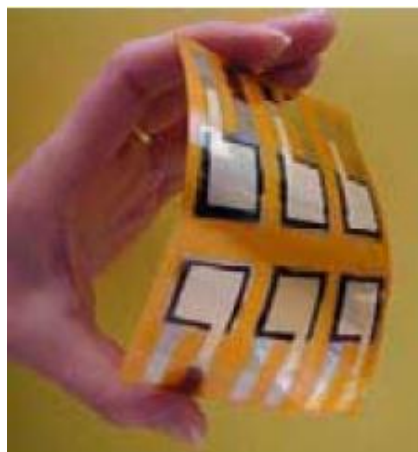
**Figure I.1.** Description d'un micro–accumulateur bidimensionnel conventionnel.

Les micro–batteries sont préparées par dépôts successifs d'un collecteur de courant (par exemple l'acier inoxydable), de l'électrode positive, de l'électrolyte et de l'électrode négative. Ensuite intervient l'encapsulation de la batterie (couche barrière) généralement constituée d'un polymère et de couches métalliques serve à protéger la micro–batterie vis-à-vis d'humidité [4]. Cette architecture requiert l'utilisation des techniques de dépôt spécifiques. La plupart des films sont déposés dans des chambres à vide par pulvérisation magnétron à radiofréquence (RF) (RF magnetron sputtering) [5,6] et à courant continu (DC) [7], par flash

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

et évaporation thermique [8,9], et par ablation laser pulsé (pulsed laser ablation) [10]. Autres procédés de dépôts physiques et chimiques en phase vapeur, tels que le dépôt par laser pulsé [11], la pulvérisation par résonance à électrons cyclotron (electron cyclotron resonance sputtering) et le revêtement à la flamme par aérosol (aerosol flame coating) [12] ont également été étudiés pour déposer certains éléments de batterie. Des techniques de traitement par voie humide ont également été rapportées, notamment les méthodes sol-gel [13,14] et les techniques électrochimiques [15,16]. Ces techniques facilitent l'intégration des micro-batteries dans des microsystèmes, elles peuvent être déposés sur un substrat flexible ou rigide (wafer de silicium) (voire Figure I. 2) et éventuellement être intégrés comme un composant classique de la microélectronique, à condition qu'ils soient compatibles avec le traitement thermique nécessaire au processus de soudage utilisé.

Par ailleurs, les micro-batteries conventionnelles (2D) ne sont pas assez petites pour répondre aux besoins de marché mondial. De plus, les micro-batteries 2D ont récemment besoin de densités d'énergie et de puissance les plus élevées. En revanche, si cette condition est satisfaite en augmentant le contenu des films minces il en résulte ainsi la perte de la notion de miniaturisation des appareils électroniques modernes ( $\leq 0,1 \text{ cm}^3$ ) [17-19]. Toutefois, la diminution de l'empreinte des micro-batteries 2D entraîne une baisse des performances électrochimiques. D'où l'idée de préparer une nouvelle architecture des micro-batteries nanostructurées tridimensionnelles (3D) afin de réduire l'encombrement des micro-batteries 2D [17,20-22].



**Figure I.2.** Six micro-batteries déposées sur un substrat souple.

La fabrication d'électrodes nanostructurées semble être l'une des pistes les plus prometteuses pour améliorer les performances des sources d'énergie (micro-accumulateurs). La conception

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

---

3D consiste simplement à avoir des anodes et des cathodes avec des surfaces exposées à l'électrolyte (liquide/solide) en trois dimensions [19,20]. La figure I.3 présente des schémas de conceptions des micro-batteries 3D envisagées. Une telle configuration permet d'augmenter le rapport surface/volume des électrodes, améliorant ainsi les performances de la micro-batterie, on distingue les différents types d'architectures 3D [21, 23-25]:

- Réseau ordonné cylindriques de cathodes et d'anodes inter-digitées (Fig I3. a)
- Un réseau plan inter-digité de cathodes et d'anodes (Fig I.3b): plans verticaux, connectés à un substrat, avec une structure en feuillets de la batterie formée autour de ces plans
- Un ensemble de tiges d'anodes cylindriques revêtues d'une fine couche d'électrolyte et le volume libre restant rempli du matériau de cathode (Fig I. 3c)
- Architecture «éponge» non périodique (irrégulier) dans laquelle le réseau solide de l'éponge sert de cathode recouverte d'une couche d'électrolyte ultrafine et le volume libre restant rempli d'un matériau anodique (Fig I. 3d)
- L'architecture 3D autosupportées: est définies comme étant des couches nano architecturées non denses consistant en une ou plusieurs phases déposées ou développées directement à partir d'un substrat conducteur, sans incorporation de liants ou d'additifs conducteurs pour faciliter l'adhérence à un collecteur de courant (Fig I.4).

Dans le cas des micro-batteries au Lithium et des supercondensateurs, l'architecture nanostructurées 3D autosupportés présente de nombreux avantages pour le stockage d'énergie à petite échelle par des électrodes constituées à partir de matériau électro-actif dispersés dans une matrice de carbone et de liant polymère à savoir:

- Surface élevée: Les électrodes de batterie Li-ion fonctionnent sur la base de l'absorption réversible des ions lithium de l'électrolyte, augmentant ainsi la surface d'électrode améliorant l'accessibilité aux ions lithium et la cinétique électrochimique.
- Electrode active nanostructurée: La nanostructure de l'électrodes (nanorodes, nanofils ou nanotubes) offre une courte longueur de diffusion des ions Li par la croissance unidimensionnelle (1D), conduit ainsi à une meilleur cinétique de transferts des ions Li traduit par une forte densité de courant; améliorant la conductivité électronique et ionique de l'électrode 3D [26]. Une amélioration de la capacité débitée, de la

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

---

puissance et du comportement cyclique a été observée dans le cas de l'oxyde de titane nanostructuré, renforçant la possibilité d'utiliser cet oxyde comme électrode négative pour les batteries Li-ion traditionnelles [27, 28].

- Taux de charge et de décharge rapides et d'excellentes caractéristiques de cyclage à long terme.
- Les électrodes autosupportées capables de maintenir la morphologie nanostructurées et supporter les variations de volume lors des réactions électrochimiques (pendant le cyclage c.-à-d. charge/décharge) [29,30].

La commercialisation de la micro-batterie 3D n'est pas encore faite. C'est en 2005 que Nathan et al [31] ont développés la première technologie de micro-batterie rechargeable au Li fonctionnant en trois dimensions (3D) basée sur une structure de type sandwich composée d'électrodes coniques à film mince, d'électrolytes et de collecteurs de courant. Les films sont déposés en utilisant une chimie par voie humide (wet chemistry). La cellule 3D complète consiste en un collecteur de courant à cathode Ni, une cathode  $\text{MoO}_y\text{S}_z$ , un électrolyte polymère hybride (HPE) et une anode en graphite lithié servant également de collecteur de courant anodique. Deux ans plus tard, Notten et al.[32] ont proposé un nouveau concept des batteries à l'état solide entièrement intégrées en 3D (3D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries). La conception repose sur l'élargissement de la surface de l'anode à base de silicium par gravure électrochimique ou ionique réactive (RIE). Lethien et al.[33] ont proposé une micro-batterie 3D aux ions de Lithium, basée sur un réseau de nanopillaires périodiques en silicium micro-usiné et des couches conformes LiPON /  $\text{LiFePO}_4$  à micro-motifs.

Dans le but d'améliorer la densité d'énergie, plusieurs efforts sont en cours pour adopter pleinement le concept «Li-ion» ou «rocking-chair» dans la conception des micro-batteries au lithium. Très récemment le 09 Octobre 2019, Le prix Nobel de chimie récompense trois chercheurs pour leurs travaux sur les batteries au Li-ion [34]. Par ordre chronologique d'intervention dans cet événement, l'Anglo-Américain Stanley Whittingham, né en 1941, de l'université Binghamton (Etat de New York), puis John Goodenough, de l'université Austin au Texas et enfin le Japonais Akira Yoshino, né en 1948, de l'entreprise Asahi Kasei Corporation et de l'université Meijo à Nagoya.

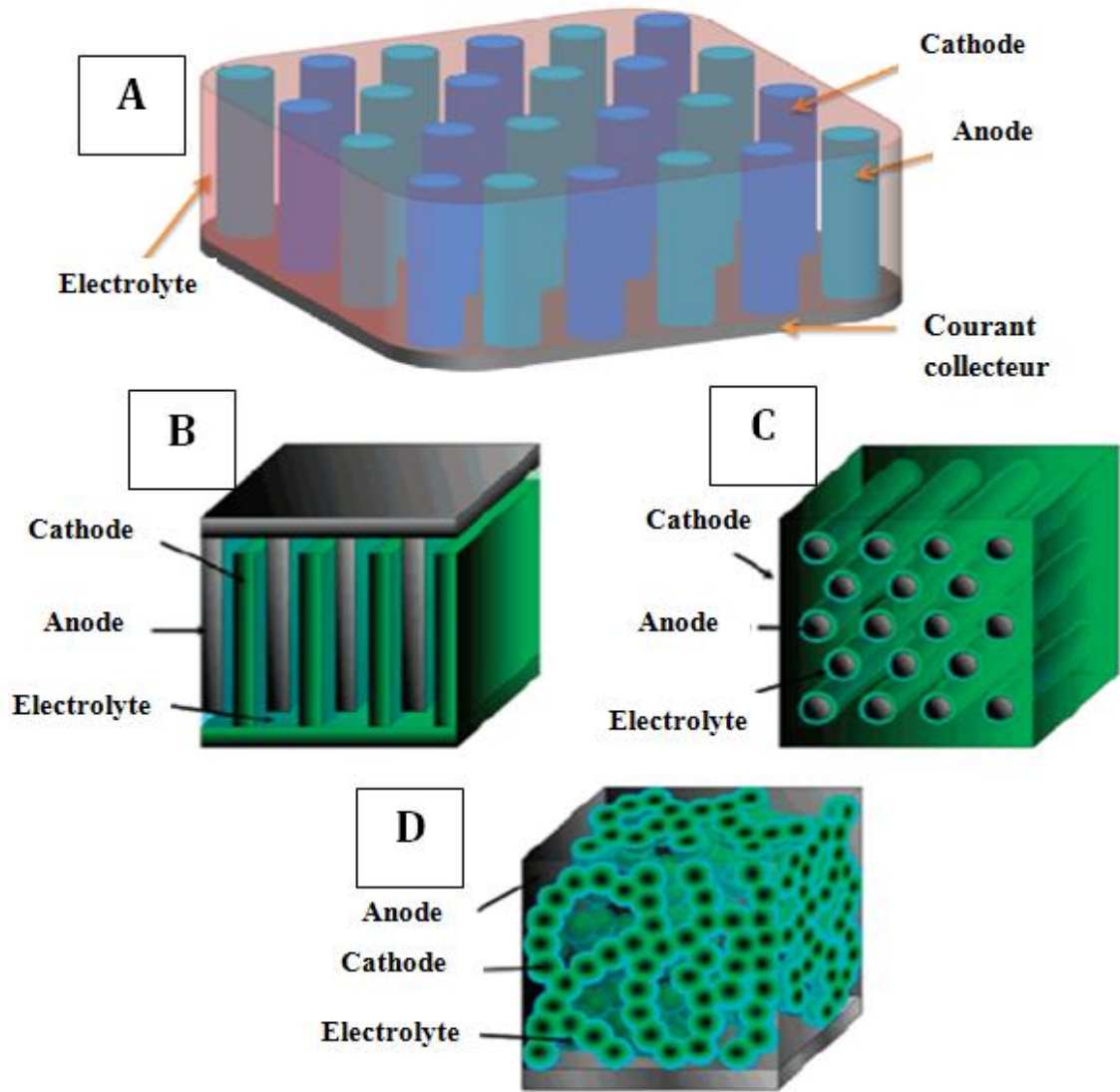


Figure I.3. Différentes architectures d'une micro-batterie 3D envisagées.

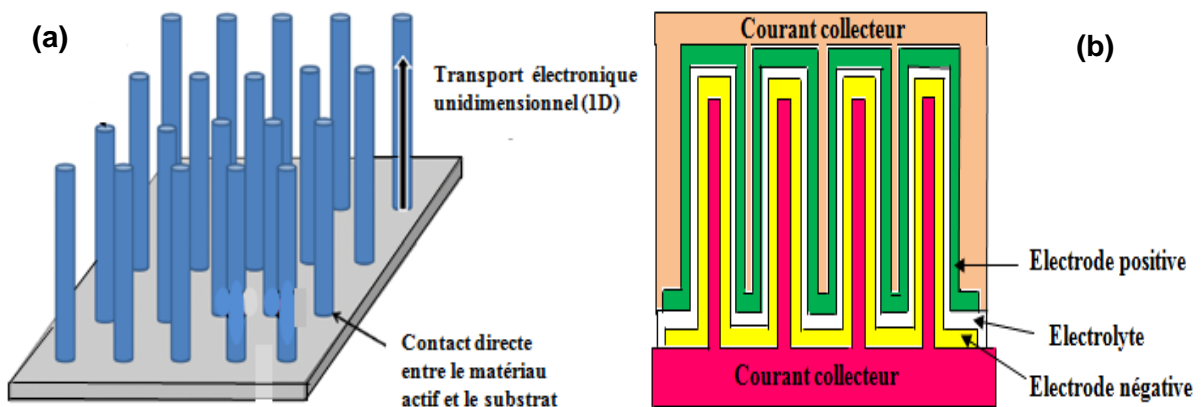


Figure I.4. Représentation schématique d'une électrode auto-soutenue 3D (a) et micro-batterie 3D (b).

### I.2. Principe de fonctionnement d'une micro-batterie

Une micro-batterie (micro-générateur électrochimique) est un dispositif qui convertit directement l'énergie chimique contenue dans ses matériaux actifs en énergie électrique au moyen d'une réaction électrochimique (réaction d'oxydoréduction). Pour un certain nombre de système de micro-batterie, le processus électrochimique peut être inversé et la micro-batterie rechargée, c'est-à-dire que l'apport d'énergie électrique peut restaurer la composition chimique et rétablir de manière précise la structure d'origine dans la batterie. Cela conduit à la classification suivante:

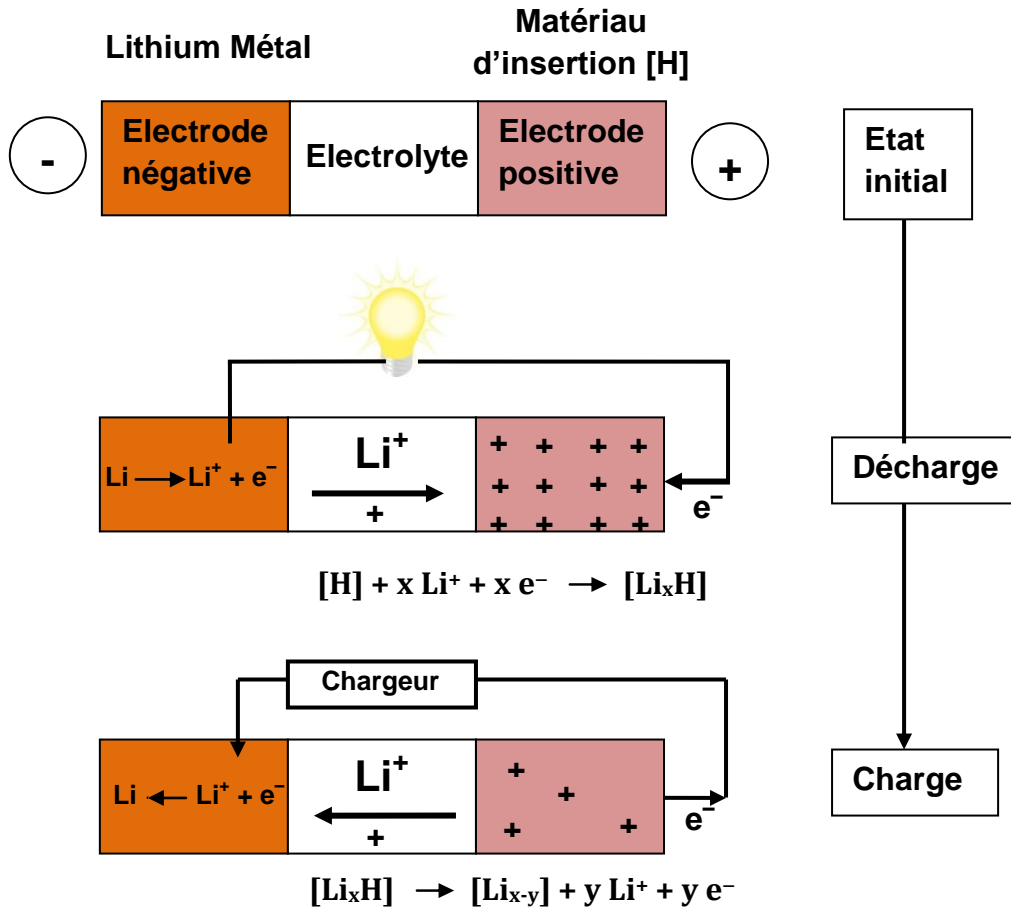
- Batteries primaires (piles): convertissent leurs énergies chimiques en énergies électriques une seule fois.
- Batteries secondaires: convertisseurs d'énergies réversibles désignés pour les décharges et les charges répétées.

La Figure I.5 présente le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium. L'électrode négative est constituée de lithium métallique et l'électrode positive d'un matériau hôte (H) capable d'intercaler des ions  $\text{Li}^+$ . Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte liquide ou solide. L'énergie est stockée chimiquement dans le sens où elle est libérée par les réactions chimiques aux électrodes. Par exemple pendant la décharge, en raison de la différence de potentiel électrochimique entre le Li métallique (anode) et le composé d'intercalation (cathode), l'oxydation de Li se produit conformément à l'équation (1) conduisant à une libération d'électrons et d'ions  $\text{Li}^+$ . Ces électrons, qui sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur de courant, traversent le circuit extérieur (en créant ainsi le courant électrique utilisable) et s'insèrent dans le matériau hôte de l'électrode positive, tandis que les ions  $\text{Li}^+$  traversent l'électrolyte afin de s'intercaler dans le matériau hôte. L'électrode positive (cathode) subit ainsi une réaction de réduction suivant la réaction (2) provoquée par l'intercalation simultanée des électrons et des ions  $\text{Li}^+$  [35].



## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

En régime établi, la batterie peut être rechargée en inversant le courant. Cette opération correspond aux équations inversées (1) et (2) c'est-à-dire, une oxydation du métal de transition constituant l'électrode positive et une réduction de l'électrode négative. Si ces réactions d'oxydoréduction sont parfaitement réversibles, le système revient à l'état initial.



**Figure I. 5.** Principe de fonctionnement d'une micro-batterie au lithium.

Généralement, la recharge d'une batterie à couche mince est réalisée à tension constante ou par application de courants faibles ( $<1 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). La tension de la cellule est liée à la différence de potentiel électrochimique des électrodes et les performances des cellules dépendent fortement des propriétés des électrodes et de l'électrolyte. Afin de minimiser les baisses de capacité, les composés d'intercalation doivent être en mesure de recevoir de manière réversible un nombre élevé d'ions Li et de supporter la variation de volume ultérieure due à l'insertion / l'extraction de Li pendant le cyclage [36].

## I.3. Les grandeurs caractéristiques

Le développement rapide des nouvelles technologies, telles que les dispositifs microélectroniques modernes et les véhicules électriques, a augmenté le besoin des batteries offrant une densité énergétique élevée et une capacité de puissance élevée. La Fig. I.6 présente la densité d'énergie par unité de volume ( $\text{W h l}^{-1}$ ) et par unité de poids ( $\text{W h kg}^{-1}$ ) de diverses batteries rechargeables [37]. Parmi les différentes technologies existantes, les batteries au nickel-métal-hydrure (Ni-MH) et au lithium-ion (LiB) sont toutes deux excellentes en termes de densité d'énergie volumique, les batteries LiB ont une densité d'énergie supérieure, car elles fournissent 1,5 fois plus d'énergie que la Batterie Ni-MH.

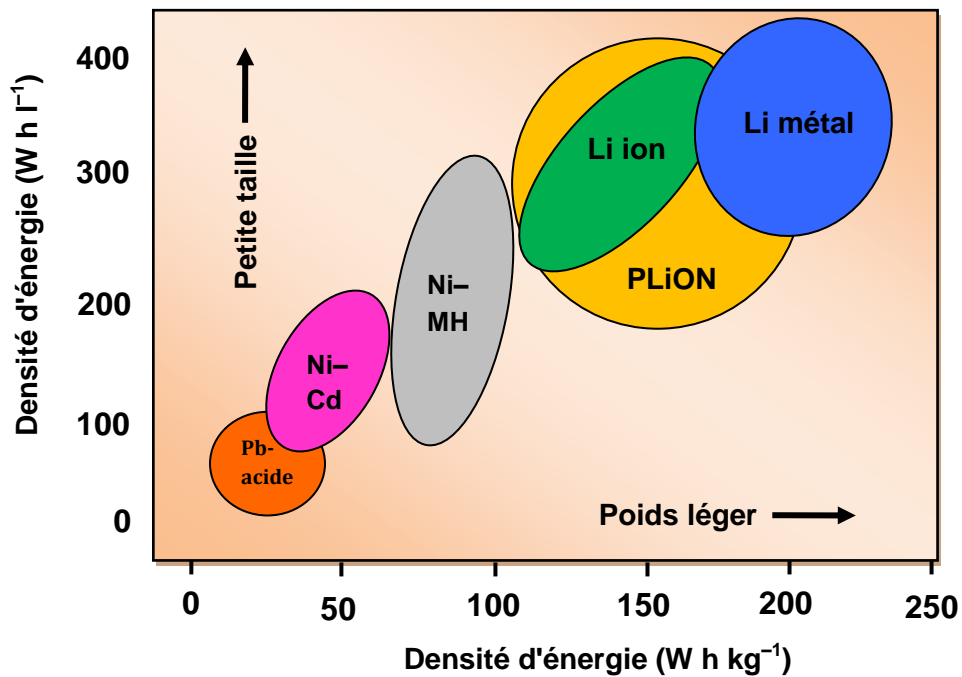


Figure I. 6. Capacité de stockage de l'énergie pour différents types de batteries.

Généralement, les performances d'un générateur électrochimique (LiB) sont liées à la capacité ( $Q$ ), l'énergie ( $W$ ) et la puissance ( $P$ ), qui peuvent être rapportées soit à la masse du matériau actif, soit à sa surface ou à son volume. En plus, on peut caractériser un générateur électrochimique par son potentiel de fonctionnement et sa durée de vie.

### I.3.1. La capacité

La capacité ( $Q$ ) d'un accumulateur électrochimique est exprimée en quantité totale d'électricité (charge électrique) impliquée dans la réaction électrochimique. La capacité théorique de chaque matériau d'électrode peut être calculée conformément aux lois de Faraday selon lesquelles un poids équivalent à  $1$  gramme de matériau de l'électrode délivrera  $96\,487\text{ C}$  ou  $26,8\text{ Ah}$  [38]. L'expression de la capacité est donnée par la relation (3)

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (3)$$

Où  $I$  donné en ampère est le courant traversant le système,  $t$  la durée en heure du passage du courant. On peut écrire aussi :

$$Q (\text{Ah g}^{-1}) = \frac{26,8 (\text{Ah mol}^{-1}) * x}{M} \quad (4)$$

Où,  $x$  est le nombre de moles d'électrons insérés par unité dans le matériau actif et  $M$  représente la masse moléculaire du matériau actif en  $\text{g mol}^{-1}$ .

Dans notre étude des micro-batteries au lithium, la capacité des couches minces nanotubulaires de  $\text{TiO}_2$  sera rapportée à leur masse (capacité massique exprimée en  $\text{mA.h.g}^{-1}$ ) ou à leur volume (capacité volumique exprimée en  $\mu\text{A.h.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) et à leur surface (capacité surfacique en  $\mu\text{A.h.cm}^{-2}$ ) pour la caractérisation des systèmes complets. Le terme de capacité irréversible utilisé dans la suite de ce manuscrit se définit comme étant la différence entre la capacité chargée et déchargée d'un même cycle.

### I.3.2. Energie

L'énergie ( $W$ ) d'un générateur électrochimique est donnée par la relation (5) [38]:

$$W = \int_0^{t_d} V_{cell} \cdot I \cdot dt \quad (5)$$

Où  $V_{cell}$  est le potentiel de fonctionnement de générateur électrochimique (mesuré en Volts) qui sera présenté par la suite.  $I$  est le courant qui traverse le générateur électrochimique

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

(mesuré en Ampère). En fin,  $t$  est la durée du passage du courant (mesuré en h) et  $t_d$  (h) la durée de la décharge.

En peut aussi écrire l'expression de la densité d'énergie par la formule (6):

$$\text{Densité d'énergie} (Wh. g^{-1}) = V_{cell} * Q (Ah. g^{-1}) \quad (6)$$

### I.3.3. Puissance

La puissance d'un générateur électrochimique ( $P$ ) est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps et s'exprime par la relation (7) [38] :

$$P (W g^{-1}) = \frac{1}{t_d} \int_0^{t_d} V_{cell} \cdot I \cdot dt \quad (7)$$

On écrit aussi :

$$\text{Densité de puissance} (W g^{-1}) = \frac{\text{Densité d'énergie} (Wh. g^{-1})}{\text{temps} (h)} \quad (8)$$

### I.3.4. Efficacité coulombique $\eta$

L'efficacité coulombique  $\eta$  (%) 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 :

$$\eta(\%) = \frac{Q (\text{charge})}{Q (\text{décharge})} \times 100 \quad (9)$$

### I.3.4. Potentiel de fonctionnement ( $V_{cell}$ )

Chaque accumulateur est caractérisé par une tension d'équilibre ( $E_{oc}$ ). Cette tension est définie par les potentiels d'équilibre des électrodes, et dépend des propriétés thermodynamiques des matériaux d'électrode (anode et cathode). Cette grandeur s'exprime en Volts (V) et correspond à la différence de potentiel entre les deux électrodes, elle peut être défini par l'équation (10) [38]:

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

Potentiel d'équilibre de la cellule = cathode (potentiel de réduction) - Anode (potentiel d'oxydation)

$$E_{oc} = E_c - E_a \quad (10)$$

Où  $E_c$  est le potentiel de l'électrode positive et  $E_a$  le potentiel de l'électrode négative. Néanmoins le potentiel de fonctionnement d'une cellule électrochimique ( $V_{cell}$ ) branchée sur un circuit extérieur est toujours inférieur à cette valeur théorique à cause d'une chute ohmique et de la polarisation induite aux électrodes :

$$V_{cell} = E_{oc} - \left( \eta_{act}^{(c)} + \eta_{conc}^{(c)} \right) - \left( \eta_{act}^{(a)} + \eta_{conc}^{(a)} \right) - iR_i \quad (11)$$

Où :

- $V_{cell}$  est le potentiel de fonctionnement de la cellule
- $\eta_{act}^{(c)}$  et  $\eta_{act}^{(a)}$  sont les polarisations d'activation (liées au transfert électronique) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative
- $\eta_{conc}^{(c)}$  et  $\eta_{conc}^{(a)}$  sont les polarisations de concentration (liées à la diffusion des espèces électroactives dans l'électrolyte, et éventuellement dans le matériau d'électrode) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative
- $i$  est le courant appliqué (A)
- $R_i$  est la résistance interne de la batterie (Ohm).

### I.3.5. Durée de vie

Du point de vue de l'application, la durée de vie du cycle d'un générateur électrochimique est également une grandeur importante. Elle se définit par le nombre de cycles décharge/charge pour lequel la capacité reste supérieure à 80 % de la capacité initiale. Elle est fortement liée à la réversibilité de la réaction d'intercalation et donc aux processus d'oxydoréduction, ainsi que l'autodécharge de générateur est aussi un critère à prendre en compte.

L'autodécharge se définit par la diminution du potentiel d'équilibre d'un accumulateur durant une période de stockage. Elle est le plus souvent due à la présence de réactions parasites, à l'interface électrode/électrolyte par exemple. Dans le cas des micro-batteries, ces phénomènes sont limités par l'utilisation d'électrolyte Oxynitride de Lithium Phosphore

(LiPON), l'autodécharge y est donc très faible (<2% par an pour le système de micro-batterie :  $\text{LiCoO}_2$  (500 nm) / LiPON / Li [39]).

### I.3.6. Régime de cyclage

Le régime de cyclage noté par  $C/n$ , signifie que la capacité théorique maximale  $Q_{max}$  est obtenue lors de la charge ou la décharge de celle-ci en  $n$  heures. Dans cette étude, on représente cette grandeur par rapport à l'échange d'un ion de lithium en  $n$  heures, c'est-à-dire un cyclage à  $C/5$  signifie que **5h** sont nécessaires pour échanger un électron (ou faire réagir un ion de lithium) par mole de matériau actif.

## II. Les matériaux actifs utilisés dans les micro-batteries au lithium

Pour améliorer les caractéristiques d'une micro-batterie au lithium (LiB), il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux pour électrodes et électrolytes capables de fournir des meilleures performances avec une empreinte aussi réduite que possible et une sécurité accrue (les matériaux doivent être compatibles entre eux, ce qui suppose l'absence totale des réactions chimiques parasites) [40]. Par ailleurs, la notion de coût des matériaux intervient de façon moins importante que pour les batteries conventionnelles, les quantités utilisées étant bien plus faibles.

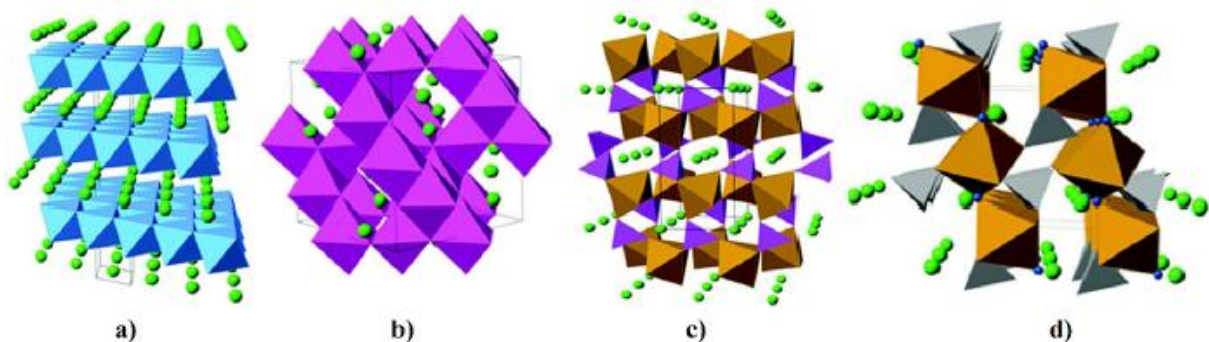
Toutefois, les matériaux d'électrode utilisés dans les micro-accumulateurs au lithium dérivent de ceux utilisés dans les accumulateurs au lithium classiques (2D). Les critères à prendre en compte pour le choix d'un matériau d'électrode positive ou négative d'une micro-batterie au lithium sont les suivants :

- Une bonne réversibilité des mécanismes d'insertion et de désinsertion du lithium (peu de modifications structurales) et une bonne cyclabilité
- Une capacité volumique élevée, c'est-à-dire qu'un nombre important d'ions lithium peut être réversiblement inséré/désinséré par unité de volume
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte
- Une bonne durée de vie.
- Une bonne conductivité ionique et électronique

- Une méthode de synthèse compatible avec les autres procédés utilisés pour la réalisation finale de la micro-batterie
- Un potentiel de fonctionnement pour l'électrode négative (suffisamment bas par rapport à celui de l'électrode positive) ou un potentiel de fonctionnement pour l'électrode positive (suffisamment élevé par rapport à celui de l'électrode négative) adapté à la tension souhaitée pour le système complet (la plupart des applications visées nécessitent un potentiel de fonctionnement voisin ou inférieur à 3 V vs Li/Li<sup>+</sup>).

### II. 1. Les matériaux d'électrode positive (cathode)

Tous les matériaux utilisables en tant qu'électrode positive dans les micro-batteries au lithium (« Lithium-ion » ou « rocking-chair ») sont reconnus pour leurs bonnes performances électrochimiques. Les principaux matériaux des cathodes étudiés sont généralement des oxydes métalliques lithiés de différentes structures cristallines. On distingue quatre structures: les oxydes de type lamellaire (LiCoO<sub>2</sub>), les oxydes de type spinelle (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), les oxydes de type olivine (LiFePO<sub>4</sub>) et les oxydes tavorite (LiFeSO<sub>4</sub>F) [41,47]. La figure I.7 illustre les principales structures cristallines des matériaux d'électrode positive.



**Figure I.7.** Les structures cristallines pour les matériaux de cathode : a) l'oxyde lamellaire (LiCoO<sub>2</sub>), b) l'oxyde spinel (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), c) l'oxyde olivine (LiFePO<sub>4</sub>) et d) l'oxyde tavorite (LiFeSO<sub>4</sub>F) [41]. Les sphères vertes représentent les sites occupés par le Lithium.

Lors de la conférence SSI de Grenoble en 1983, Kanehori et al. [42] ont les premiers à employés le disulfure de titane (TiS<sub>2</sub>) comme matériau d'électrode positive dans une micro-batterie au lithium, alors que ses caractéristiques électrochimiques en accumulateurs massifs étaient déjà étudiées depuis le début des années 1970 [43]. Kanehori et al ont

employés des films de  $\text{TiS}_2$  comme cathode préparée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un électrolyte amorphe  $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$  et une anode à base de lithium métal déposée par évaporation sous vide. A partir d'un empilement de type  $\text{Li}/\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$ , ils ont obtenu des capacités de 190 mAh/g pour une densité de courant  $j = 3 \mu\text{Acm}^{-2}$ . La perte de capacité était de l'ordre de 20 % après 2000 cycles. Lors de la même conférence, Levasseur et al [44] ont décrit la fabrication d'une batterie solide en déposant un électrolyte en borosilicate de lithium (lithium borosilicate) ayant  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur sur une pastille de  $\text{TiS}_2$ , puis le lithium évaporé utilisé comme anode. Plus tard, ce groupe a décrit la synthèse d'une pile rechargeable au lithium utilisant l'empilement  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{TiS}_2$  [45]. Ils ont obtenu jusqu'à 50 cycles à des densités de courant atteignant  $62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La même année, Creus et al. [46] ont développé des batteries au Li à partir de l'empilement  $\text{Li}/\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5/\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ . Cependant, ces chercheurs ont noté des mauvaises performances de leurs cellules en raison de la forte réactivité chimique du lithium vis-à-vis de l'électrolyte, conduisant à la croissance des dendrites lors de cyclages et ainsi à des courts-circuits au sein de la batterie.

Afin de s'affranchir des problèmes de sécurité induits par l'utilisation du lithium métallique, deux solutions ont été proposées. La première consiste à remplacer le lithium par des alliages tels que  $\text{LiAl}$ . Néanmoins, comme ce type de matériau subit un grand changement de volume lors de cyclage et la durée de vie de ces électrodes est très limitée. Une deuxième solution consiste à remplacer le lithium par un matériau d'insertion, tel qu'un composé d'insertion du carbone, conduisant donc à des batteries dites batteries « lithium-ion » ou « rocking-chair ». La première batterie de ce type a été commercialisée en 1991 par Sony [47], utilisant du graphite comme électrode négative et  $\text{LiCoO}_2$  comme électrode positive. Aujourd'hui, ce dernier constitue toujours l'électrode positive de la plupart des batteries lithium-ion alimentant nos ordinateurs et téléphones portables [37, 48].

### II. 1.1. L'oxyde lamellaire $\text{LiCoO}_2$

$\text{LiCoO}_2$  (LCO) est le matériau le plus utilisé dans les batteries lithium-ion, c'est un oxyde lamellaire lithié à base de Cobalt (la structure cristalline est représentée à la Fig I.7a) dans lequel le lithium est situé dans les sites octaédriques entre les feuillets d'oxyde de cobalt  $\text{CoO}_2$ . Il possède de nombreux avantages, une conductivité électronique autour de  $\approx 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ce qui permet d'utiliser des films très épais pour augmenter la capacité surfacique de

l'électrode positive [49]. Il s'agit également d'un matériau peu réactif vis-à-vis de l'air et il présente une faible auto décharge. Le LCO a une bonne stabilité en cyclage (capacité volumique théorique très grande  $\approx 1363 \text{ mAh.cm}^{-3}$ ), plus de 10 000 cycles pouvant être réalisés dans certaines conditions. Cependant, le mécanisme d'insertion/désinsertion est limité par l'échange réversible de moins d'un ion lithium par métal de transition suivant la réaction (12) :



### II. 1.2. L'oxyde spinelle $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Une autre famille d'oxydes lithiés, présentant cette fois une structure spinelle a fait l'objet de nombreux travaux. Cette famille est représentée typiquement par le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) initialement décrit par *Thackeray et al* [50]. Le composé LMO présente une structure cubique spinelle (groupe d'espace Fd-3m) qui peut être représentée par la formule suivante  $\{\text{Li}\}_{8a} [\text{Mn}_2]_{16d} \text{O}_4$ . Les atomes de lithium occupent des sites tétraédriques **8a** alors que les atomes de Manganèse sont en position **16d** (sites octaédriques), les atomes d'oxygène sont placés dans le site **32e** formant un empilement compact du type réseau cubique à faces centrées (Fig I.7b) [51]. Du point de vue électrochimique,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est un matériau d'électrode positive attractif grâce à son faible coût de revient, de non toxicité et de facilité de fabrication. Sa tension moyenne est de 4.1 V. Ce matériau d'électrode peut aussi fonctionner à 3 V mais ses performances sont médiocres dans ce domaine de potentiel [52]. Cependant,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  présente une capacité de l'ordre de 120 mA h/g soit environ 70-80% de sa capacité théorique (148 mAh/g), et une mauvaise teneur en cyclage expliquée essentiellement par la dissolution du manganèse. Certains auteurs mentionnent des variations de volume importantes que subit la structure en fonctionnement au voisinage de 3V [53]. Néanmoins, de nombreux travaux de recherche sont menés afin d'améliorer les performances électrochimiques de ce matériau, par exemple par une substitution partielle de Mn par Co ou Cr [53-55].

L'utilisation de ce matériau en micro-batterie s'est faite durant la même décennie que celle de l'oxyde de cobalt. Basé lui aussi sur un mécanisme d'intercalation de lithium qui peut être électro-chimiquement extrait de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dans un domaine de potentiel compris entre 3 V et 4.1 V, et ceci de façon pratiquement complète suivant la réaction d'oxydation suivante (13) [50]



On peut réduire aussi  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en une seule étape située à 3V en insérant  $I$  lithium au maximum. La réaction de réduction est la suivante (14):



### II. 1.3. L'oxyde olivine $\text{LiFePO}_4$

D'autre matériau de cathode peut être employé pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques en micro-batteries au lithium. Il s'agit d'un matériau à structure olivine comme le  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) représenté en Fig. I. 7c est très stable d'un point de vue structurale due à la forte covalence de la liaison P-O [56]. La structure olivine de  $\text{LiFePO}_4$  peut se décrire par analogie avec la structure spinelle, elles sont caractérisées par la même formule chimique générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A et B occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques d'un empilement d'atomes d'oxygène. Le composé LFP a une structure hexagonale compacte distordue de type 3D dans laquelle les octaèdres  $\text{MO}_6$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Li}$ ) et les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont liés par des arêtes et des sommets. Cet empilement tridimensionnel délimite des tunnels dans les directions [010] et [001] où se trouvent les ions lithiums dans les sites octaédriques [57].

En outre, il s'agit d'un matériau peu cher et non toxique. Il présente une capacité de l'ordre de 170 mAh/g et fonctionne à un potentiel moyen de 3.4 V/Li. La conductivité électronique de ce type de matériau étant limitée ( $\approx 10^{-9}$  S/cm à température ambiante), réduisant ainsi ses performances électrochimiques. Des améliorations de ces propriétés ont été obtenues par un revêtement avec du carbone et/ou une réduction de la taille des grains est nécessaire afin de s'approcher de la capacité théorique [58] ou encore par un dopage approprié [59]. Par exemple, Zhang et al [60] ont synthétisés un film nanostructuré de  $\text{LiFePO}_4$  enrobé d'un nanofil biocarbone mésoporeux en utilisant une biomolécule triphosphate (ATP) multifonctionnelle de haute énergie (multifunctional high-energy biomolecule-adenosine triphosphate (ATP)). Ce  $\text{LiFePO}_4$  nanostructuré présentait une capacité de décharge élevée de 197 mAhg<sup>-1</sup> à C/10, supérieure à la capacité spécifique théorique de  $\text{LiFePO}_4$  (170 mAhg<sup>-1</sup>).

En outre, Nagaraju et al. [61] ont fabriqué des films minces de  $\text{LiFePO}_4$  revêtu d'oxyde de graphène en utilisant une méthode de co-précipitation qui montre une performance améliorée. Le mécanisme d'extraction/insertion (correspond au charge/décharge respectivement) du lithium au niveau de la cathode  $\text{LiFePO}_4$  peut se résumer selon les relations (15 et 16)



### II. 1.4. L'oxyde tavorite $\text{LiFeSO}_4\text{F}$

Une nouvelle classe de matériaux à base de fluorosulfate de lithium a été rapportée, parmi lesquels la phase tavorite  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  s'avère être un matériau d'électrode positive très attrayant représenté en Fig. I. 7d. Il a été rapporté que  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  est très stable et que sa conductivité ionique est environ 1000 fois supérieure à celle de  $\text{LiFePO}_4$ . L'activité électrochimique du  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  est centrée autour de 3,6 V, ce qui représente une augmentation de 0,15 V par rapport à celle de  $\text{LiFePO}_4$  [62]. Cependant la structure de type tavorite (fig I. 7d) appartient au système cristallin triclinique, groupe d'espace P-1, et consiste en octaèdres de  $\text{FeO}_4\text{F}_2$  qui sont reliés les uns aux autres par des sommets F, créant ainsi des chaînes de type zigzag le long d'un axe. Tous les atomes d'oxygène sont liés de manière covalente au soufre (S) dans des tétraèdres  $\text{SO}_4$  qui relient ensemble les chaînes de Fe, tandis que les ions lithium sont situés dans les vides en forme de canal de la structure hôte résultante [63].

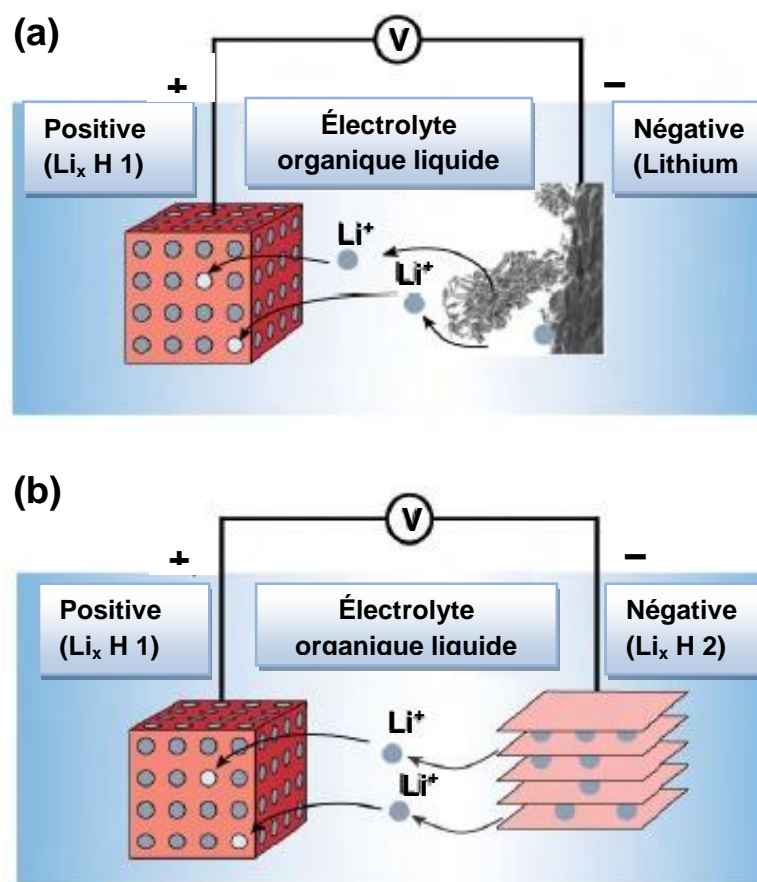
### II. 2. Les matériaux d'électrodes négative (anode)

Les micro-batteries au lithium sont basées sur des réactions redox réversibles entre les ions lithium et les matériaux d'électrodes positives et négatives qui permettent le stockage et la libération d'énergie chimique. Jusqu'à présent, le matériau d'électrode négative le plus répandue est le lithium métallique. Ce matériau présente une faible masse molaire conduisant à une capacité massique théorique très élevée ( $3883 \text{ mA hg}^{-1}$ ) [64], mais aussi sa configuration électronique de type ( $1s^2 2s^1$ ) lui permet de perdre un électron de sa couche externe et de se changer en ion positif. Cette aptitude de s'ioniser facilement lui confère un potentiel standard très bas ( $-3,05 \text{ V vs ENH à } 25^\circ\text{C}$ ) permettant une association avec une large

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

gamme de matériaux d'électrode positive (cathode) et l'obtention d'une cellule électrochimique couvrant une vaste fenêtre de tension de fonctionnement entre 1.5 et 5.0 V [65-66].

Cependant, le lithium présente des inconvénients majeurs limitant ainsi son utilisation en micro-batterie. Tout d'abord, le lithium métallique est très réactif vis-à-vis de l'air (humidité, oxygène, azote) et doit être manipulé sous atmosphère contrôlée et être protégé d'une encapsulation de bonne qualité. De plus, le lithium est susceptible de réagir avec des électrolytes liquides conduisant à la formation des dendrites « Solid Electrolyte Interphase (SEI), voir figure I. 8a» à sa surface provoquant ainsi des courts circuits mettant en jeu la sécurité du système [64]. Enfin, son bas point de fusion (181 °C) interdit l'utilisation d'une micro-batterie comportant le lithium métallique sur un circuit électronique par les techniques de soudure usuellement employées en microélectronique (procédé de solder-reflow qui impose des passages à une température de 260°C).



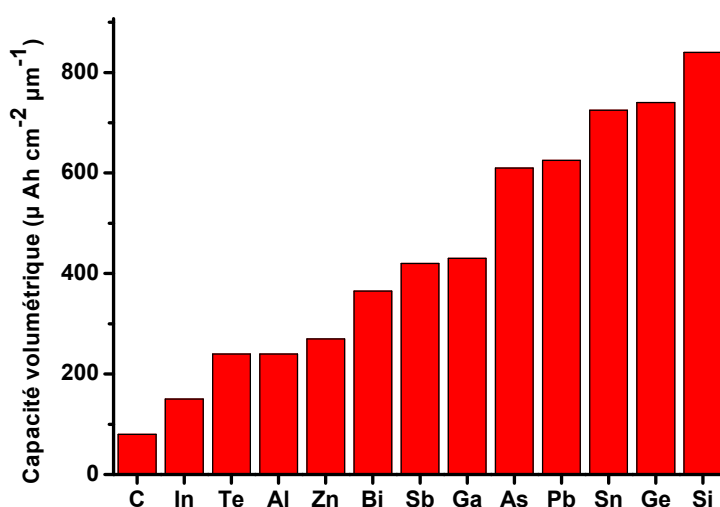
**Figure I .8:** a) Principe de la technologie Lithium, b) Principe de la technologie « Li-ion » ou technologie «rocking –chair ».

Pour ces raisons, Les recherches s'orientent vers l'étude des films minces capables d'insérer le lithium à bas potentiel et utilisables en tant qu'électrode négative dans une micro-batterie en configuration lithium-ion (i.e. avec deux électrodes capables d'insérer le lithium et dont au moins une des deux est déjà lithiée) (voir figure I. 8b). Par souci de simplicité, les matériaux d'anode sont classés en trois groupes principaux en fonction de leurs mécanismes de réaction

- Les alliages de lithium tels que les alliages avec : Si, Ge, Sn, Al, Bi, SnO<sub>2</sub>, etc.
- Matériaux de conversion comme les oxydes de métaux de transition (Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, NiO, Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, MoO<sub>2</sub>, etc.), les sulfures de métaux, les phosphures de métaux et les nitrures de métaux (M<sub>x</sub>X<sub>y</sub>; ici, X= S, P, N).
- Matériaux d'intercalation/désintercalation, tels que matériaux à base de carbone, carbone poreux, nanotubes de carbone, graphène, TiO<sub>2</sub>, NTs TiO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, etc.

### II. 2.1. Les alliages de lithium

Parmi les matériaux d'électrode négative envisagés pour une configuration Li-ion, figurent les matériaux d'alliage caractérisés par un point de fusion plus élevé que le lithium métallique. La figure I.9 présente les principaux matériaux capables de former des alliages avec le lithium par voie électrochimique. Ces alliages sont particulièrement intéressants car ils permettent d'insérer de grandes quantités de lithium vis-à-vis de leurs bas potentiels moyens de fonctionnement (environ 0,4-0,5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li). De plus, ces alliages ont des capacités théoriques très attractives, 268 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> pour LiAl, 834 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> pour Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>, 864 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> pour Li<sub>22</sub>Ge<sub>5</sub> et 726 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> pour Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> [67]. Cependant, les films minces de ces alliages sont faciles à préparer par pulvérisation cathodique ou par électro-dépôt mais ils présentent une très mauvaise tenue en cyclage due à une forte variation volumique lors du cyclage allant jusqu'à 200 % dans certains cas, ce qui provoque des fissures dans le matériau traduit par une chute de capacité irréversible après un certain nombre de cycles [68].

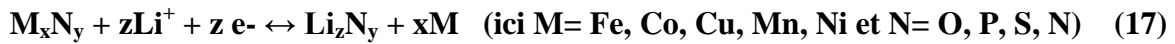


**Figure I. 9.** Capacités volumique pour une sélection de matériaux susceptibles de former des alliages avec le lithium [67].

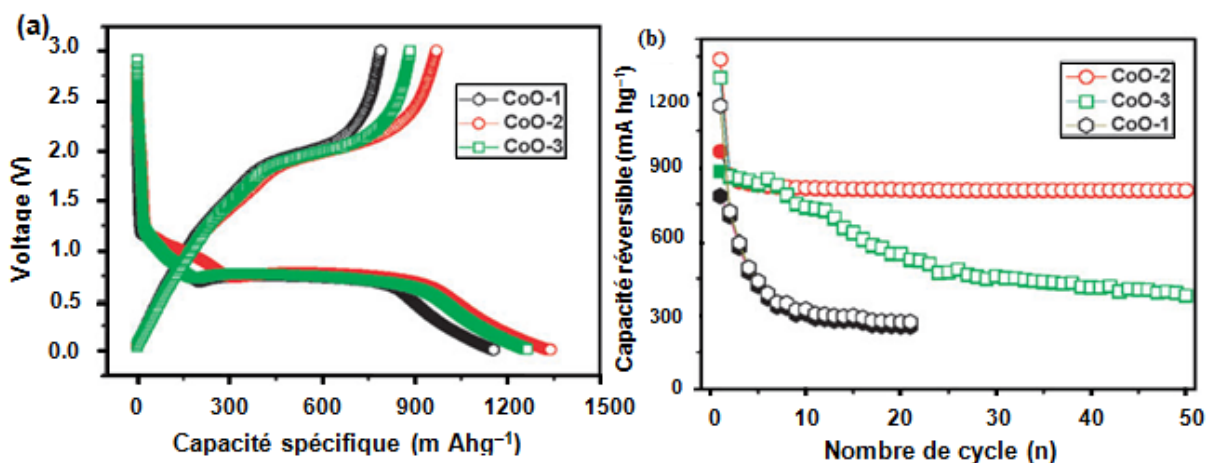
Afin de faire face à ce problème, de nombreux efforts ont été consacrés en utilisant des alliages nanostructurés à différentes morphologies, tels que les nanofils et les nanotubes qui ont été considérés comme un moyen utilisable pour atteindre une capacité élevée avec une bonne capacité de débit et une longue durée de vie, ce qui rend négligeable les variations de volume par rapport à la taille des particules.

### II.2.2. Matériaux de conversion

Les composés de métaux de transition tels que les oxydes, les phosphures, sulfures et nitrures ( $M_xN_y$ ,  $M = Fe, Co, Cu, Mn, Ni$  et  $N = O, P, S$  et  $N$ ) sont utilisés comme matériaux d'anode dans les micro-batteries au lithium (LiB). Le mécanisme de réaction électrochimique associant ces composés et le lithium repose sur la réduction / oxydation du métal de transition ainsi que la composition / décomposition des composés du lithium ( $Li_xN_y$ , ici  $N = O, P, S$  et  $N$ ). Les anodes à base de ces composés présentent des capacités réversibles élevées (500 - 1000 mAh  $g^{-1}$ ) en raison de la participation d'un grand nombre d'électrons aux réactions de conversion [69,70]. Les réactions de conversions électrochimiques peuvent être décrites comme suit noté relation (17)



Par exemple dans les matériaux oxydes de cobalt ( $Co_3O_4$  et  $CoO$ ) utilisés comme anode pour les micro-batteries au lithium. Le mécanisme électrochimique de ces oxydes consiste en une réduction de l'oxyde et une oxydation du métal accompagnée par la formation de  $Li_2O$  lors des réactions d'oxydoréduction. Les  $Co_3O_4$  et  $CoO$  montrent des capacités théoriques de 890 et 715 mAh g<sup>-1</sup>, respectivement [71,72]. De manière similaire à d'autres types de matériaux, le développement d'électrodes nano-architecturées est l'une des approches les plus prometteuses pour réaliser des micro-batteries 3D permettant ainsi d'améliorer les performances électrochimiques. Guan et al.[73] ont développé des nanocages octaédriques de  $CoO$  avec une longueur de 100 nm à 200 nm. Le résultat de test en tant que matériau anodique présente d'excellentes performances de cyclage, une bonne capacité de débit et une capacité de stockage de lithium améliorée, comme le montre la figure I.10.



**Figure I.10.** (a) Courbes de décharge à charge galvanique première et (b) Performances de cyclage de trois échantillons de  $CoO$  à la densité de courant de 0,2C [73].

### II.2.3. Matériaux d'intercalation / désintercalation

La dernière classe des principaux matériaux d'anode sont les matériaux d'intercalation/désintercalation qui doivent répondre aux exigences de capacité élevée et une longue durée de vie avec faible variations de volume lors de cyclage. Pour cela on peut citer, les matériaux à base de carbone, carbone poreux, nanotubes de carbone, graphène, dioxyde de

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

---

titane ( $\text{TiO}_2$ ), le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO),...etc. Dans cette perspective, les travaux présentés dans cette thèse visent à synthétiser et évaluer les performances électrochimiques de matériaux d'électrode négative à base de nanotubes de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) cultivés à partir de l'anodisation d'alliage de titane Ti-6Al-4V (TA6V) pour la première fois.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau d'anode très prometteur pour les applications dans les micro-batteries au lithium. En effet, le  $\text{TiO}_2$  présente d'excellentes caractéristiques de sécurité et de stabilité chimique, faible coût, une faible toxicité, une faible variation de volume (2 à 3%) lors de l'insertion/désinsertion du lithium, ainsi qu'une excellente durée de vie en cycle[74-76]. Cependant, il montre également une capacité théorique de  $330 \text{ mAh g}^{-1}$  correspond à l'insertion de  $1 \text{ Li}$  par  $1 \text{ mole}$  de  $\text{TiO}_2$  [77]. De plus le  $\text{TiO}_2$  présente une bonne capacité de rétention en cyclage et une faible autodécharge.

Les propriétés du  $\text{TiO}_2$  peuvent être considérablement améliorées lorsque le matériau est nanostructuré en raison de l'augmentation de la surface spécifique. C'est la raison pour laquelle la fabrication de couches nanostructurées plus particulièrement, les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  par des techniques électrochimiques a fait l'objet de nombreuses investigations [3-8]. Assefpour – Dezfuly.[78] et Zwilling et al.[79] ont indiqué pour la première fois la possibilité de produire des films poreux de  $\text{TiO}_2$  par anodisation d'une feuille de Ti dans l'acide chromique (AC) ( $0,5 \text{ mol}^{-1} \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ) avec ou sans addition d'acide fluorhydrique (HF) ( $9.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ). Macklin et Neat.[80] ont signalé la forte capacité et la réversibilité de l'insertion du lithium dans l'électrode négative de  $\text{TiO}_2$  (rutile et anatase) dans des LIB, des efforts considérables ont été consacrés à l'optimisation et à la compréhension de l'électrode négative de  $\text{TiO}_2$  nanotubes.

Le tableau I.2 présente un résumé des matériaux d'anode les plus couramment utilisés pour les micro-batteries au lithium. Leurs capacités théoriques, avantages et problèmes communs ont été donnés selon les travaux de Goriparti et al.[81].

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

**Tableau I.2.** Les matériaux d'anode les plus couramment utilisés pour les micro-batteries au lithium [81].

Matériaux d'anodes	Capacité théorique (mAh g <sup>-1</sup> )	Avantages	Problèmes communs
<b>Matériaux d'inser/désin</b>			
A- Mat à base de Carbone			
a. Carbone durs	200-600	- Bon potentiel de travail	- Faible efficacité coulombique
b. NTsC	1116	- Prix bas	- Capacité irréversible élevé
c. Graphène	780-1116	- Bonne sécurité	
B-L'oxyde de titane			
a. LiTi <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	175	- Bon cycle de vie	- Très faible capacité
b. TiO <sub>2</sub>	330	- Prix bas - Capacité élevée - Sécurité extrême	- Faible densité d'énergie
<b>Alliage / désalliage</b>			
a. Silicium	4212	- Capacités spécifiques élevé	- Grande capacité irréversible
b. Germanium	1624		- Mauvais cyclage
c. Etain	993	- Haute densité d'énergie	
d. Antimoine	660	- Bonne sécurité	
e. Oxyde d'étain	790		
f. SiO	1600		
<b>Matériaux de conversion</b>			
a-Oxydes métalliques: (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Cu <sub>2</sub> O / CuO, NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> / MoO <sub>3</sub> , etc.)	500 – 1200	- Grande capacité - Haute énergie - Prix bas - Capacité spécifique élevée	- Formation SEI à faible efficacité coulombique - Cycle de vie court - Coût de production élevé
b-Phosphures / sulfures / nitrures de métaux (MX <sub>y</sub> ; M = Fe, Mn, Ni, Cu, Co etc. et X= P, S, N)	500 – 1800	- Faible potentiel de fonctionnemet - Compatibilité	

### II.3. L'électrolyte

L'électrolyte est la partie active située entre les deux électrodes (l'anode et la cathode). Celui-ci permet la circulation des ions  $\text{Li}^+$  lors des processus de charge et de décharge de la micro-batterie. Le rôle principal de l'électrolyte est d'assurer une conduction ionique des ions  $\text{Li}^+$  la plus élevée, tout en empêchant les électrons de le traverser (un isolant électronique). Par conséquent, il faut savoir qu'un bon électrolyte doit satisfaire les critères suivants :

- Une conductivité ionique élevée ( $\sim 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>), une très faible conductivité électronique afin de limiter les courants de fuite ( $\sim 10^{-13} - 10^{-14}$  S.cm<sup>-1</sup>) et une énergie d'activation faible ( $\sim 0,5$  eV) afin d'assurer le transport ionique même à basse température et limiter les phénomènes d'autodécharge
- Une compatibilité chimique avec les matériaux d'électrode puisque les électrodes et l'électrolyte sont en contact afin de limiter les réactions aux interfaces et assurer une bonne cyclabilité de la micro-batterie
- Une large stabilité électrochimique dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement de la micro-batterie est nécessaire afin d'éviter la décomposition de l'électrolyte lors du cyclage de la micro-batterie.

Un électrolyte peut se trouver sous différentes formes (liquide, polymère ou solide) en fonction de la technologie souhaitée. Dans le cas des batteries de téléphone, il se trouve généralement sous forme liquide. Cependant il est possible de le trouver sous forme polymère dans certains ordinateurs (MacBook Pro).

#### II.3.1. Les électrolytes liquides

Les électrolytes utilisés pour les micro-batteries au lithium sont des solutions liquides constitués d'un sel de lithium dissout dans un ou plusieurs solvants organiques. Les solvants organiques les plus utilisés sont des carbonates comme le carbonate de propylène (PC), l'éthylène carbonate (EC), diéthylène carbonate (DEC), l'éthylméthyl carbonate (EMC) et le propylméthyl carbonate (PMC). Les sels de lithium les plus connus sont  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  et  $\text{LiPF}_6$  [82]. Ce dernier est le sel le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il offre par rapport aux autres sels un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité et coût. La

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

---

composition la plus utilisée est basée sur  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC) et carbonate de diméthyl (DMC).

Cependant, les batteries à base d'électrolyte liquide subissent un problème de sécurité en présence d'humidité due à l'inflammabilité des solvants organiques, ainsi que l'instabilité du composant de sel. Par conséquent, divers électrolytes plus fiables, polymères et solides, sont actuellement étudiés de manière approfondie.

### **II.3.2. Les électrolytes polymères**

Dans ce type d'électrolyte, le sel de lithium est incorporé dans une matrice polymère comme par exemple le Poly-Oxyde d'Éthylène (POE) [83]. Un des avantages de cet électrolyte est sa flexibilité mais l'inconvénient majeur reste sa faible conductivité à température ambiante. Cette conductivité atteint seulement  $10^{-4}$  S/cm même à température élevée de 60-80 °C. Bien que cela empêche l'application sur le marché de microélectronique, mais ce n'est pas un grand obstacle pour une utilisation dans les véhicules. En effet, une batterie polymère au lithium est utilisée pour alimenter des véhicules électriques [84].

Une autre limitation possible de cet électrolyte vis-à-vis de leur utilisation dans des micro-batteries au lithium, est le faible taux d'ions de lithium transféré. Des progrès ont été réalisés afin de résoudre ces problèmes et ont consistés à incorporer des nanoparticules de ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{TiO}_2$ ) afin d'augmenter la conductivité. Cette dernière a pu atteindre une valeur de  $10^{-4}$  S/cm à seulement 30°C [85]. Une autre approche consiste à rajouter d'électrolyte liquide ionique dans la masse d'électrolytes [86].

La troisième approche consistait à disperser des poudres de céramique de taille réduite (c.-à-d des charges de céramiques telles que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ ) dans la matrice polymère pour la formation d'électrolytes polymères nano-composites (CPE). Cette stratégie s'est révélée valable, car la grande surface spécifique des particules de charge en céramique inhibe la cristallisation du POE, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité [85].

### **II.3.3. Les électrolytes solides**

Le matériau le plus largement utilisé en tant qu'électrolyte solide dans les micro-batteries au lithium est le LiPON (lithium phosphorus oxynitride), préparé par pulvérisation cathodique. Cet électrolyte solide a été préparé pour la première fois par Bates et al [87] en couche mince par pulvérisation cathodique radiofréquence à partir d'une cible en céramique  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et d'azote utilisé pour former le plasma. Le LiPON possède de meilleures propriétés chimiques, électriques et mécaniques. En effet, le LiPON (typiquement  $\text{Li}_{3,2}\text{PO}_{3,8}\text{N}_{0,2}$ ) possède une conductivité ionique de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  S/cm [88,89], mais sa conductivité électronique est négligeable et il présente une très bonne stabilité électrochimique de fait, il peut être utilisé jusqu'à des potentiels de 5,5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. D'autres études ont montrés l'intérêt des électrolytes solides boratés [90, 91]. Ils offrent des performances voisines des électrolytes solides phosphatés avec une meilleure stabilité en température : une couche mince de composition  $\text{Li}_{3,09}\text{BO}_{2,53}\text{N}_{0,52}$  obtenue à partir d'une cible de composition  $3\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  sous plasma d'azote présente une conductivité ionique de  $2,3 \cdot 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante avec une énergie d'activation de 0,49 eV [91]. Plusieurs autres matériaux ont été étudiés et peuvent également être de bons candidats, notamment des verres inorganiques à base de systèmes binaires de lithium borate, phosphate et silicate [92].

### **III. Amélioration des performances électrochimiques d'électrodes négative de dioxyde de titane nanostructurées**

La fabrication d'électrode négative nanostructurée semble être l'une des pistes les plus prometteuses pour améliorer les performances des sources d'énergies (micro-batteries au lithium). Le principal défi consiste à réduire la taille des micro-batteries au lithium tout en augmentant leurs densités d'énergie. Dans ce contexte, différents types de micro-batteries ont été développées [93]. En particulier, il a été rapporté que des électrodes nanoarchitecturées telles que les nanotubes de dioxyde de titane auto-organisés ( $\text{TiO}_2$  NTs) peuvent être utilisées pour améliorer les performances électrochimiques des micro-batteries aux Li 3D [23, 30, 36, 94].

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

---

En effet, le matériau d'électrode négatif à base de TiO<sub>2</sub> NTs offre un rapport surface / volume élevé, une bonne diffusion des ions Li dans les pores avec une très bonne capacité à supporter les variations de volume de l'électrode pendant le cyclage aux cinétiques rapides. Ainsi, la structure et la morphologie unidimensionnelle des NTs permettent un transfert de charge efficace dans l'axe du tube, ce qui se traduit par une bonne conductivité électronique de TiO<sub>2</sub> NTs par rapport à un film composé de nanoparticules [29,30].

De plus, les performances physiques et électrochimiques des TiO<sub>2</sub> NTs peuvent être améliorées par modification et incorporation d'ions dans le réseau de TiO<sub>2</sub>, tels que Sn<sup>4+</sup> [95], Fe<sup>3+</sup> [96], Ni<sup>2+</sup> [97], Nb<sup>5+</sup> [98] et V<sup>3+</sup> [99]. Yu et al [100]. ont démontrés que les TiO<sub>2</sub> NTs dopés à 5% at Sn présentent une meilleure stabilité de cycle avec une capacité spécifique de 386 mAh.g<sup>-1</sup> et un rendement coulombique de 99,2% après 50 cycles à 0,1 C. Duan et al.[101] également ont rapporté une amélioration de la conductivité électrique et les performances électrochimiques du TiO<sub>2</sub> NTs par dopage aux ions Ti<sup>3+</sup>, ce qui donne un coefficient de diffusion du Li<sup>+</sup> de  $1,09 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , soit un ordre de grandeur supérieur à celui de l'électrode en TiO<sub>2</sub> NTs ( $1,39 \times 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) indiquant une cinétique électrochimique plus rapide. Très récemment, des recherches intensives ont été menées pour améliorer les performances électrochimiques de l'électrode TiO<sub>2</sub> NTs [102-105].

Par ailleurs, l'alliage de titane (Ti-6Al-4V "TA6V", contenant 6 wt% d'aluminium (Al) et 4 wt% en vanadium (V)) a également été utilisé pour synthétiser TiO<sub>2</sub> NTs, notamment pour leurs utilisations dans une large gamme d'applications telles que les implants médicaux en raison de leur compatibilité, de leur excellente résistance à la corrosion et de leur bonne stabilité thermique [106-108]. Cependant, à notre connaissance il n'ya pas eu à ce jour de rapport sur l'utilisation de l'alliage TA6V anodisé comme électrode négative pour les micro-batteries au lithium. L'objectif fondamental de notre travail est la mise en œuvre d'une nouvelle stratégie pour modifier les propriétés physique d'oxyde de titane nanotubulaires et ainsi améliorer les performances électrochimiques. Pour cela, des nanotubes de TiO<sub>2</sub> auto-organisés incorporant des oxydes de Vanadium et d'Aluminium ont été fabriqués par anodisation électrochimique (oxydation anodique) d'alliages de titane Ti-6Al-4V pour une utilisation dans les micro-batteries au lithium.

### **IV. Les nanotubes de dioxyde de titane**

Les nanomatériaux unidimensionnels (1D) comme les nanofils, nanotiges, nanofibres et les nanotubes offrent des perspectives très intéressantes due à leurs nouvelles architectures permettant d'atteindre des performances élevées dans différentes applications à savoir photocatalyse [109], photovoltaïque [110], implants médicaux [111], capteurs et micro-batterie [112, 113]. Récemment, plusieurs recherches sont focalisées sur la structure nanotubulaire de  $\text{TiO}_2$  grâce à sa surface spécifique élevée sans augmentation de la surface géométrique. De plus, la structure nanotubulaire améliore la circulation d'électrons conduisant ainsi à une vitesse élevée du transfert de charge.

À ce jour, plusieurs méthodes ont été envisagées pour développer les NTs  $\text{TiO}_2$ , notamment le processus hydrothermal [114], la méthode de modèle (Template method) [115] et l'oxydation anodique (anodisation électrochimique) [116]. Le tableau I.3 compare les avantages et les inconvénients de chaque méthode. En 1996, Hoyer et al [117] ont été les premiers à signaler la synthèse des NTs  $\text{TiO}_2$  via la technique « Template method ». Cette méthode permet de produire des nanostructures avec une morphologie régulière tout en ajustant la morphologie de modèle « Template » à l'échelle nano / micrométrique [118]. Le processus hydrothermal a été utilisé la première fois en 1998 d'après les travaux de Kasuga et al. [119]. Ils ont produit des nano  $\text{TiO}_2$  avec homogénéité, haute pureté et symétrie.

Par ailleurs, l'anodisation électrochimique s'avère très intéressante du fait qu'elle permet de produire des réseaux de NTs  $\text{TiO}_2$  avec des dimensions qui peuvent être ajustées par différents paramètres contrôlables lors de l'anodisation. Assefpour-Dezfuly [78] et Zwilling et al [79] ont été les premiers à rapporter la formation de films poreux en  $\text{TiO}_2$ . Au cours des deux dernières décennies, plusieurs travaux ont été accomplis sur la synthèse des NTs  $\text{TiO}_2$  ce qui a conduit à la classification en quatre générations

- La 1<sup>ière</sup> génération des NTs a été préparés dans l'acide fluorhydrique, les tubes ayant une longueur de 0,5  $\mu\text{m}$  [120-122]
- La 2<sup>ième</sup> génération des NT d'une longueur maximale de 5  $\mu\text{m}$  cultivée dans des électrolytes aqueuse (eau) contenant des ions de fluor tout en ajustant le PH de la solution [123,124]

## **Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique**

- Des NT lisses et plus longs allant de 100 – 1000  $\mu\text{m}$  ont été cultivés dans des électrolytes organiques contenant des ions fluorure représente la 3<sup>ème</sup> génération [125,126]
- La 4<sup>ème</sup> et dernière génération est obtenue dans des milieux exempts de fluor (HCl, NaCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.). Les nanotubes sont caractérisés par une distribution non homogène sur la surface et une croissance en agglomérations irrégulières [127].

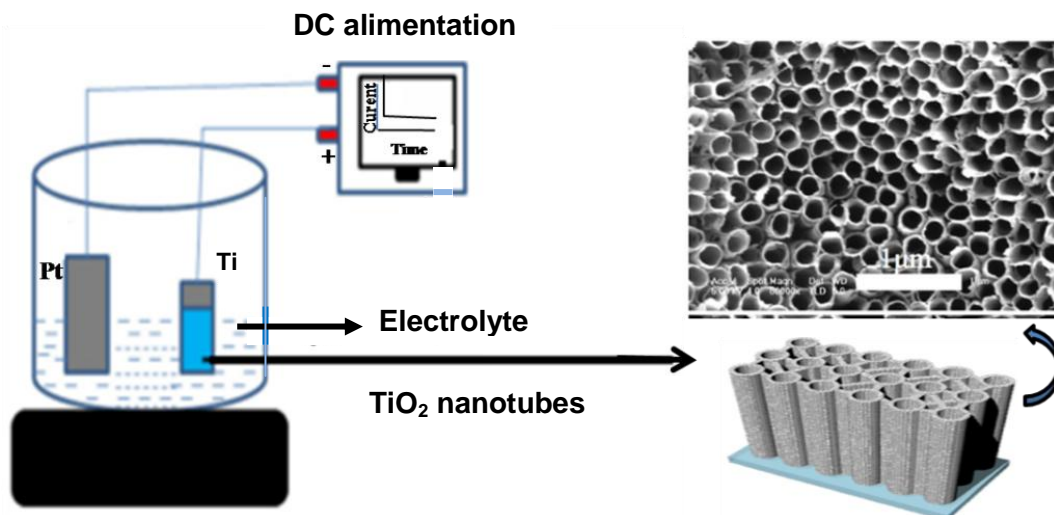
**Tableau I.3.** Avantages et les inconvénients des méthodes de synthèse des NTs TiO<sub>2</sub>.

<b>Méthode de synthèse</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Processus hydrothermal	1. Voie simple pour obtenir la morphologie des nanotubes en vue d'une production à grande échelle	1. Nécessite une longue durée de réaction et l'ajout du NaOH fortement concentré.  2. Difficulté d'avoir une distribution uniforme des NTs
Template method	1. Les paramètres géométriques des tubes peuvent être contrôlés par la taille et le type de gabarit  2. Plus souhaitable pour une application pratique	1. Coût des matériaux élevé et la dissolution du modèle peut entraîner la contamination des NTs  2. Processus de fabrication compliqué, la morphologie du tube peut être détruite pendant le processus de fabrication
Anodisation électrochimique	1. L'alignement ordonné des NTs avec un rapport d'aspect élevé peut être formé  2. Les dimensions des NTs peuvent être contrôlées en faisant varier les paramètres d'anodisation	1. Séparation difficile entre le film NTs TiO <sub>2</sub> et le substrat Ti  2. L'utilisation de solvants hautement toxiques tels que le HF

### IV.1. Elaboration des nanotubes de dioxyde de titane

Le processus d'anodisation électrochimique est l'une des méthodes les plus utilisées pour élaborer des couches poreuses et nanotubulaires de  $\text{TiO}_2$ . Cette technique est généralement privilégiée en raison de sa simplicité, de son faible coût et de son efficacité à obtenir des NTs  $\text{TiO}_2$  bien alignés et hautement ordonnés [128, 129]. De plus, la synthèse électrochimique présente des avantages tels que la bonne force d'adhésion mécanique et la bonne conductivité électronique puisque la couche nanotubulaire croît directement sur le substrat métallique de titane ce qui permet de contrôler facilement l'épaisseur et la morphologie des films de  $\text{TiO}_2$ .

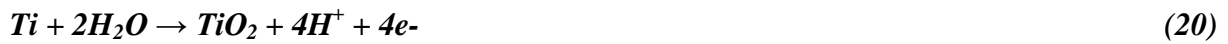
Le processus d'anodisation est effectué dans une cellule électrochimique composée de deux électrodes, l'électrode de travail (l'anode) et la contre-électrode (la cathode). La figure I.11 illustre le système d'anodisation électrochimique et un exemple de la structure nanotubulaire résultante [130]. Dans le procédé d'anodisation, l'anode (titane ou ses alliages) est branchée à la borne positive d'une source d'alimentation continue et la cathode (généralement une barre de platine) est branchée à la borne négative de l'alimentation. Les deux électrodes sont immergées dans un électrolyte (aqueux, organique ou hybride).



**Figure I.11.** Schéma descriptive de système d'anodisation avec un exemple de la structure nanotubulaire résultante.

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

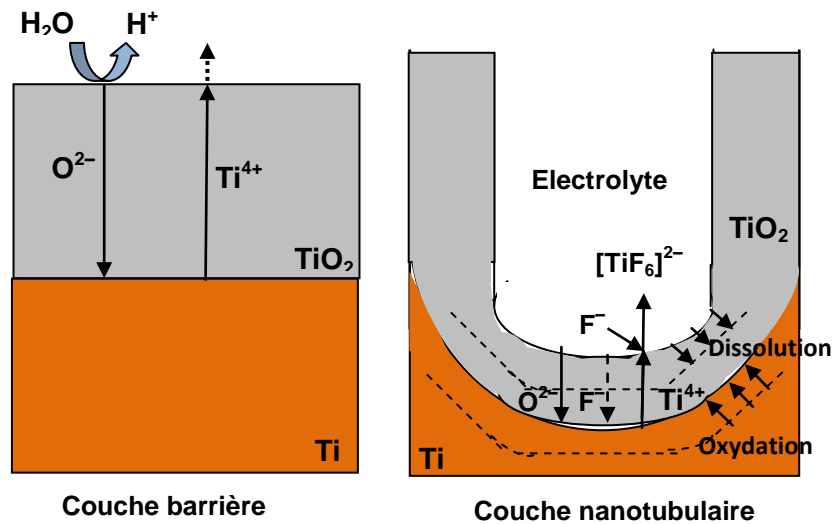
Selon la littérature [131–133], le mécanisme de formation des NTs  $\text{TiO}_2$  au cours du processus d'anodisation est une compétition entre la formation de  $\text{TiO}_2$  et la dissolution chimique de cet oxyde. Tout d'abord, une couche d'oxyde se développe sur la surface du Ti en raison de l'interaction des cations métalliques  $\text{Ti}^{4+}$  (générés par l'oxydation anodique de la feuille de Ti, réaction (18) ci-dessous) avec des ions oxygène  $\text{O}_2^-$  ou  $\text{OH}^-$  présent dans l'électrolyte par la réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  à la contre-électrode (réaction 19), qui peut être considérée comme uniformément répartie sur toute la surface. La réaction globale est appelée réaction d'hydrolyse (réaction 20).



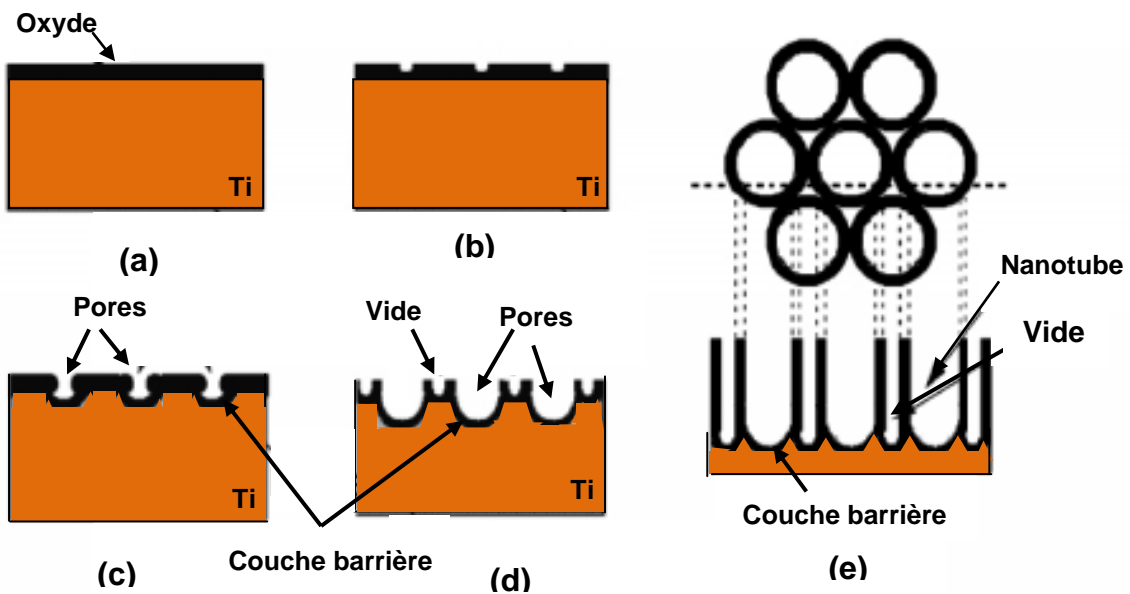
Une fois la couche d'oxyde formée, les anions  $\text{O}^{2-}$  (ou  $\text{OH}^-$ ) migrent à travers la couche de  $\text{TiO}_2$  sous l'application de champ électrique vers l'interface  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  pour une réaction ultérieure avec Ti. Dans le même temps, les cations  $\text{Ti}^{4+}$  migrent de l'interface  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  vers l'oxyde/électrolyte. De plus, la couche de  $\text{TiO}_2$  étant en contact avec l'électrolyte fluoré, elle sera gravée par les ions  $\text{F}^-$  par dissolution chimique pour former des complexes de fluorure solubles  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  (réaction 21). La figure I.12 illustre le mécanisme de migrations des ions et cations.



Enfin, la couche d'oxyde est dissoute localement et les NTs sont créés à partir de petites cavités qui se transforment en pores plus gros avec un temps d'anodisation croissant pour former un tube (réaction 22). Lorsque l'équilibre électrochimique est atteint entre la gravure électrochimique et la dissolution chimique du  $\text{TiO}_2$ , la longueur des tubes reste inchangée [111]. La figure I.13 résume les différentes étapes de formation de  $\text{TiO}_2$  NTs.



**Figure I. 12.** Représentation schématique de l'oxydation et la dissolution de la couche d'oxyde de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure I. 12.** Représentation schématique des différentes étapes de formation de  $\text{TiO}_2$  NTs à tension constante: (a) formation d'une couche d'oxyde, (b) Dissolution localisée de l'oxyde, (c) La croissance des pores et le début de formation d'une couche poreuse, (d) La croissance continue de la couche poreuse, l'élargissement ainsi que l'approfondissement du pore, (e) formation complète des nanotubes [134].

### **IV.2. Les paramètres influençant la morphologie des NTs TiO<sub>2</sub>**

La morphologie des NTs TiO<sub>2</sub> (longueur, taille des pores, épaisseur des parois,...) obtenue par oxydation anodique de titane (ou ces alliages) est fortement dépendante des paramètres d'élaboration électrochimique. Dans cette section on procède à définir les principaux paramètres à savoir: tension et durée d'anodisation, type d'électrolyte et la concentration en fluore.

#### **IV.2.1. Influence de la tension d'anodisation**

Les procédés d'anodisation électrochimiques sont généralement effectués à des conditions de potentiels constants. Les résultats de recherche montrent qu'une relation linéaire existe entre le potentiel appliqué et le diamètre des NTs. En général, cette relation est décrite par l'équation suivante:

$$d \text{ (nm)} = k \times V \quad (23)$$

Où  $k$  est égal à  $2 \times fg$ ,  $fg$  étant le facteur de croissance des oxydes anodiques et typiquement compris entre 2 et 2,5 nmV<sup>-1</sup> pour les films de TiO<sub>2</sub> [135].

Wang et al.[136] ont effectué une série d'expériences d'anodisation sous différentes tensions 10 V, 30 V, 50 V et 70 V dans un électrolyte à base de glycol contenant 0,3 wt% NH<sub>4</sub>F et 2wt% H<sub>2</sub>O. Il a été montré que le diamètre et la longueur des nanotubes augmentaient jusqu'à 176 nm et 28 µm respectivement. Cela est dû à la compétition entre la réaction (19) et la réaction (21) car la formation et la dissolution du dioxyde de titane déterminent la longueur du tube et l'épaisseur de la paroi. L'augmentation de la tension entraîne une augmentation du mouvement des ions, ce qui améliore la transmission des ions sur la couche d'oxyde, augmentant ainsi le taux d'oxydation du métal.

### **IV.2.2. Influence de la durée d'anodisation**

Le temps d'anodisation est un paramètre clé sur le mécanisme de formation des NTs  $\text{TiO}_2$ . Il n'y a pas de NTs si le temps d'anodisation est trop court. Selon Li et al. [137], le temps minimum nécessaire à la formation des NTs est de 15 min. Avec l'augmentation dans le temps, une structure nanotubulaire très ordonnée peut être formée. De même, Regonini et Clemens [138] ont rapporté la formation d'une structure nanoporeuse pendant 5 min d'anodisation, et qu'après 10 à 20 min, la structure nanotubulaire était clairement visible.

En général, l'anodisation dans des milieux aqueux permet au NTs de se développer en quelques  $\mu\text{m}$ . Dès le début de l'anodisation, une telle épaisseur est obtenue en quelques minutes. Cependant, la durée de l'anodisation varie généralement entre 30 min à 2 h afin d'avoir une structure nanotubulaire ordonnée [123, 124].

En revanche, la synthèse des NTs dans des électrolytes organiques est beaucoup moins agressive que les milieux aqueux (acide). De ce fait, en prolongeant le temps d'anodisation de plusieurs heures à un jour, il est généralement possible d'obtenir des NTs avec des longueurs supérieures à 1000  $\mu\text{m}$  [126].

### **IV.2.3. Influence de type d'électrolyte**

La morphologie et la structure des NTs  $\text{TiO}_2$  dépendent fortement des conditions de synthèse en particulier la nature de l'électrolyte. Ce paramètre permet d'avoir différent taux d'oxydation et de dissolution électrochimique dans les mêmes conditions d'élaboration de NTs  $\text{TiO}_2$  (tension-temps) [139].

Généralement, deux types d'électrolytes peuvent être sélectionnés: les électrolytes organiques (ou neutres) et aqueux. La synthèse dans les électrolytes organiques contenant des ions  $\text{F}^-$  tel que le glycérol [139], l'éthylène glycol [140], le formamide et le N-méthylformamide [141] permettant d'obtenir des tubes lisses et hautement ordonnés.

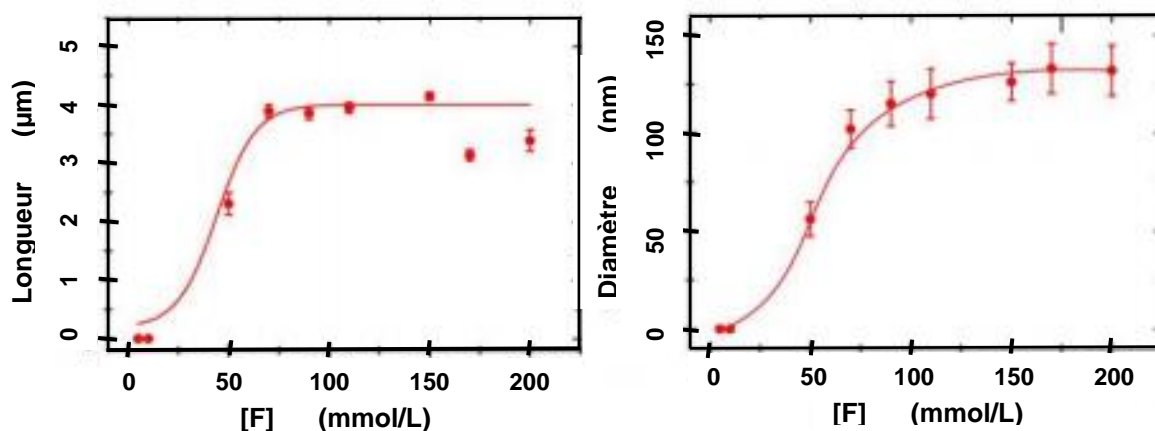
En revanche et en cas d'utilisation d'un électrolyte aqueux (à base de HF ou bien mélangé avec d'autres acides), la morphologie des NTs est strictement limitée à quelques nm [142] en raison de la dissolution chimique élevée de  $\text{TiO}_2$ . En réduisant l'acidité de l'électrolyte, la

solubilité chimique du  $\text{TiO}_2$  est moins élevée et les NTs atteignent des valeurs de 2 à 4  $\mu\text{m}$  de long [143]. Ces résultats montrent qu'il est extrêmement important de choisir la solution appropriée pour la croissance des NT de  $\text{TiO}_2$ .

### IV.2.4. Influence de la concentration en fluore

Les NTs  $\text{TiO}_2$  peuvent être développés par un procédé d'anodisation électrochimique. Le potentiel d'anodisation assure la formation de la couche d'oxyde ( $\text{TiO}_2$ ) et la présence des ions fluorures dans l'électrolyte permet de dissoudre l'oxyde, ce qui est essentiel à la formation des NTs  $\text{TiO}_2$  [144, 145]. Alors une faible  $[\text{F}^-]$  ne permet pas de dissoudre le  $\text{TiO}_2$ , conduisant ainsi à la formation d'une couche compacte. Par ailleurs, une concentration élevée en ions fluorure entraîne la formation rapide de complexe  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  qui inhibent la formation d'une couche d'oxyde.

Wang et al. [146] ont préparé une série des NTs  $\text{TiO}_2$  avec différentes concentrations de fluorure varie entre 5 mM à 200 mM. À très faible concentrations de  $\text{F}^-$ , une couche de  $\text{TiO}_2$  se forme avec quelques nanopits (pores) à la surface du Ti. Lorsque la concentration  $[\text{F}^-]$  atteint 50 mM, les NTs apparaissent sur la couche poreuse. Une augmentation supplémentaire en  $[\text{F}^-]$  ce qui implique une amélioration de la structure nanotubulaire. La figure I.13 illustre l'influence de  $[\text{F}^-]$  sur la longueur et le diamètre des NTs  $\text{TiO}_2$ .



**Figure I.13.** Influence de la concentration en fluore sur la longueur et le diamètre des NTs  $\text{TiO}_2$ .

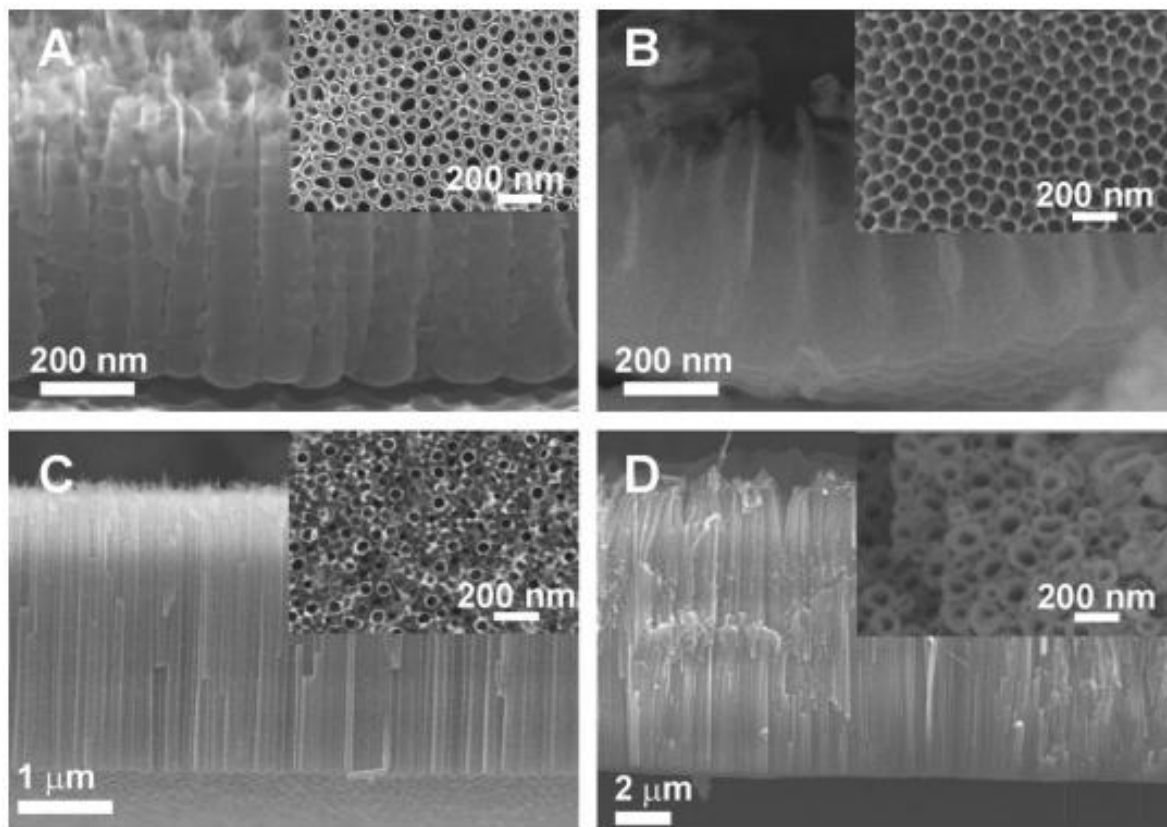
### **IV.3. Synthèse des nanotubes de TiO<sub>2</sub> à partir d'alliage de titane**

Afin d'améliorer les propriétés des nanotubes pour une large gamme d'applications, une attention particulière a été portée à la fabrication des structures nanotubulaires sur une variété d'alliages. Comme pour le titane pur, la couche nanotubulaire peut être développée sur différents alliages de titane, tels que : Ti – Nb [147], Ti – Ta [148], Ti – Al – Zr [149], Ti – Zr [150], Ti – 29Nb – 13Ta – 4.6Zr [151], Ti – Mn [152], Ti – 6Al – 7Nb [153] et Ti-6Al-4V[154] en utilisant le même processus d'anodisation dans des électrolytes fluorés [131-133]. La figure I.14 montre des images MEB des NTs développés sur différents alliages de Ti [155]. Les NTs résultent de l'anodisation d'alliages de Ti constitués d'oxydes anodiques mixtes des éléments d'alliages avec des dimensions qui peuvent être ajustées par le contrôle des paramètres d'anodisation, ce qui se traduit par une large gamme d'applications. Schmuki groupe [155] ont fabriqué des NTs d'oxydes mixtes résultants du procédé d'anodisation de l'alliage Ti – Nb ayant entre 0,5 à 8 µm de long et de 3 à 120 nm de diamètre. De même, Liu- et al. [156] ont montré la possibilité de formation de nanotubes Ti – Nb – Zr – O très ordonnés, en anodisant l'alliage Ti – Nb – Zr dans 1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> contenant 0,5 wt% HF. Il a été constaté que la longueur des NTs est directement proportionnelle à la teneur en Zr et que la longueur et le diamètre du nanotube Ti – Nb – Zr – O pourraient être contrôlés en contrôlant la tension appliquée.

En général, l'oxydation d'un alliage conduit à la formation d'une couche d'oxyde avec un rapport de composition correspondant aux éléments d'alliage. Cependant, la plupart des alliages de Ti utilisés dans les applications d'ingénierie / biomédicales présentent des phases ( $\alpha + \beta$ ). La phase " $\alpha$ ", qui possède une structure hexagonale à garnissage serré (hexagonal close packing) ou (hcp), est enrichie en éléments tels que Al, O, N, etc., tandis que la phase " $\beta$ " à structure cubique centrée (bcc) est enrichie en éléments tels que V, Nb, Mo, Ta, etc. L'obtention d'une couche d'oxyde nanotubulaire uniforme sur les alliages de Ti ayant les phases ( $\alpha + \beta$ ) est strictement difficile dû à la différence des éléments chimiques des deux phases, car une phase pourrait être gravée préférentiellement par l'électrolyte. Par exemples, des surfaces inhomogènes ont été observées après l'anodisation d'alliages de Ti tels que Ti – Al, Ti – 6Al – 7Nb, Ti45Nb du à la différence de gravure électrochimique (dissolution) de certaines phases [156,157].

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

Parmi les alliages cités au part-avant, on a intéressé dans notre travail de thèse à l'alliage Ti-6Al - 4V (TA6V) vue de ces propriétés remarquable [106-108] permettant une variété d'application. Une optimisation des paramètres d'anodisation conduit à la formation d'oxydes mixtes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  (ou  $\text{V}_2\text{O}_5$ )) nanotubulaires dans les phases ( $\alpha + \beta$ ) caractérisés par différents paramètres morphologiques. Les nanotubes développées sur l'alliage TA6V montrent des résultats prometteurs à être utiliser comme matériau d'anode pour les micro-batteries au lithium.



**Figure I.14.** Images MEB des nanotubes auto-organisés développés sur l'alliage  $\text{Ti}_6\text{Al}_7\text{Nb}$  (A), l'alliage TiAl (B), l'alliage TiNb (C) et l'alliage TiZr (D) par anodisation dans des électrolytes à base de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Les encarts montrent des vues de dessus des NTs.

### **V. Conclusion**

Ce premier chapitre fait le point sur le contexte bibliographique des micro-batteries au lithium. Une description détaillée d'une micro-batterie conventionnelle (bidimensionnelle 2D en couches minces) a été abordée, tout en focalisant sur l'évolution de la technologie de micro-batterie afin d'améliorer les performances électrochimiques. Un accent est mis sur la nouvelle architecture des micro-batteries nanostructurées tridimensionnelles (3D) permettant de satisfaire la demande de marché des composants en microélectronique. Le principe de fonctionnement d'une telle architecture a été également discuté ainsi que les paramètres caractérisant un générateur électrochimique tels que : la capacité, l'énergie et le potentiel de fonctionnement. Par la suite, on a décrit les principaux matériaux d'électrode positive (cathode) et négative (anode) utilisés dans les micro-batteries au lithium tout en précisant les performances électrochimiques. Une attention particulière a été portée sur l'utilisation de TiO<sub>2</sub> NTs comme matériau d'anode justifié l'intérêt attribué à ce matériau dans ce travail de thèse. En effet, ce matériau d'électrode négative offre un rapport surface / volume élevé, une bonne diffusion des ions Li dans les pores avec une très bonne capacité à supporter les variations de volume de l'électrode pendant le cyclage. Ensuite, on a présenté les différentes méthodes de synthèse des NTs TiO<sub>2</sub> notamment l'anodisation électrochimique qui s'avère très intéressante du fait qu'elle permet de produire des réseaux de NTs TiO<sub>2</sub> avec des dimensions qui peuvent être ajustées par différents paramètres contrôlables lors de l'anodisation. De plus, le mécanisme de croissance et les paramètres influençant la morphologie de TiO<sub>2</sub> NTs ont été évoqués. Par ailleurs, on a exposé l'intérêt de développer les NTs sur les alliages de titane en particulier l'alliage TA6V qui présente des propriétés remarquable lui permettant d'être utilisé dans divers applications. Les NTs synthétisés à partir d'alliage TA6V offrent le chemin d'être utilisés comme matériau d'anode dans la micro-batterie de lithium qui fait l'objet de notre étude.

### VI. Références de chapitre I

- [1] Jones, S. D., et Akridge, J. R., A thin film solid state microbattery. *Solid State Ionics*, 53, 628-634. (1992).
- [2] BATES, John B., Rechargeable lithium battery for use in applications requiring a low to high power output. *U.S. Patent* No 5,612,152, 18 mars 1997.
- [3] Bates, J. B., Dudney, N. J., Neudecker, B., Ueda, A., et Evans, C. D., Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid state ionics*, 135(1-4), 33-45. (2000).
- [4] Terrat, J. P., Martin, M., Levasseur, A., Meunier, G., et Vinatier, P., Microgénérateurs: micropiles et microbatteries. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 5(D3342), D3342-1. (1998).
- [5] Lee, W. H., Son, H. C., Reucroft, P. J., Lee, J. G., et Park, J. W., Effect of working pressure on the electrochemical performance of thin film SnO<sub>2</sub> microbattery anodes deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of materials science letters*, 20(1), 39-41. (2001).
- [6] Lee, W. H., Son, H. C., Moon, H. S., Kim, Y. I., Sung, S. H., Kim, J. Y., Lee, J.G et Park, J. W., Stoichiometry dependence of electrochemical performance of thin-film SnO<sub>x</sub> microbattery anodes deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of power sources*, 89(1), 102-105. (2000).
- [7] Y. Li, J. P. Tu, D. Q. Shi, Y. F. Yuan, H. M. Wu et X. H. Huang, 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, vol. 1–3, pp. 97–100. 2006.
- [8] Julien, C., Khelfa, A., Hussain, O. M., et Nazri, G. A., Synthesis and characterization of flash-evaporated MoO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Crystal Growth*, 156(3), 235-244. (1995).
- [9] Julien, C., Nazri, G. A., Guesdon, J. P., Gorenstein, A., Khelfa, A., et Hussain, O. M., Influence of the growth conditions on electrochemical features of MoO<sub>3</sub> film-cathodes in lithium microbatteries. *Solid State Ionics*, 73(3-4), 319-326. (1994).
- [10] Perkins, J. D., Bahn, C. S., Parilla, P. A., McGraw, J. M., Fu, M. L., Duncan, M., Yu.H et Ginley, D. S., LiCoO<sub>2</sub> and LiCo<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin film cathodes grown by pulsed laser ablation. *Journal of power sources*, 81, 675-679. (1999).
- [11] Kuwata, N., Kawamura, J., Toribami, K., Hattori, T., et Sata, N., Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition. *Electrochemistry Communications*, 6(4), 417-421. (2004).

- [12] Lee, T., Cho, K., Oh, J., et Shin, D., Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> cathode powder for thin film battery by aerosol flame deposition. *Journal of Power Sources*, 174(2), 394-399. (2007).
- [13] Kim, H. G. et Kim, M. K. Asian Ceramic Science for Electronics I, 214-2, 209–214. (2002).
- [14] Hernan, L., Morales, J., Sanchez, L., Santos, J., et Castellón, E. R., Sol–gel derived Li–V–Mn–O spinels as cathodes for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 133(3-4), 179-188. (2000).
- [15] Lee, J. H., Han, K. S., Lee, B. J., Seo, S. I., et Yoshimura, M., Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> films for lithium rechargeable microbattery in an aqueous solution by electrochemical reflux method. *Electrochimica acta*, 50(2-3), 467-471. (2004).
- [16] Nagasubramanian, G., et Doughty, D. H., Electrical characterization of all-solid-state thin film batteries. *Journal of power sources*, 136(2), 395-400. (2004).
- [17] Lai, W., Erdonmez, C. K., Marinis, T. F., Bjune, C. K., Dudney, N. J., Xu, F., Wartena, R., et Chiang, Y. M., Ultrahigh-Energy-Density Microbatteries Enabled by New Electrode Architecture and Micropackaging Design. *Advanced Materials*, 22(20), E139-E144. (2010).
- [18] Warneke, B., Last, M., Liebowitz, B., et Pister, K. S., Smart dust: Communicating with a cubic-millimeter computer. *Computer*, 34(1), 44-51. (2001).
- [19] Baggetto, L., Niessen, R. A., Roozeboom, F., et Notten, P. H., High energy density all-solid-state batteries: a challenging concept towards 3D integration. *Advanced Functional Materials*, 18(7), 1057-1066. (2008).
- [20] Notten, P. H., Roozeboom, F., Niessen, R. A., et Baggetto, L., 3-D integrated all-solid-state rechargeable batteries. *Advanced Materials*, 19(24), 4564-4567. (2007).
- [21] Hart, R. W., White, H. S., Dunn, B., et Rolison, D. R., 3-D microbatteries. *Electrochemistry Communications*, 5(2), 120-123. (2003).
- [22] Oudenhoven, J. F., Baggetto, L., et Notten, P. H., All-solid-state lithium-ion microbatteries: a review of various three-dimensional concepts. *Advanced Energy Materials*, 1(1), 10-33. (2011).
- [23] Ellis, B. L., Knauth, P., et Djenizian, T., Three-Dimensional Self-Supported Metal Oxides for Advanced Energy Storage. *Advanced Materials*, 26(21), 3368-3397. (2014).
- [24] Long, J. W., Dunn, B., Rolison, D. R., et White, H. S., Three-dimensional battery architectures. *Chemical Reviews*, 104(10), 4463-4492. (2004).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [25] Wang, C., Taherabadi, L., Jia, G., Madou, M., Yeh, Y., et Dunn, B., C-MEMS for the manufacture of 3D microbatteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(11), A435-A438. (2004).
- [26] Kondo, T., Hirano, S., Yanagishita, T., Nguyen, N. T., Schmuki, P., et Masuda, H., Two-dimensional photonic crystals based on anodic porous TiO<sub>2</sub> with ideally ordered hole arrangement. *Applied Physics Express*, 9(10), 102001. (2016).
- [27] Pan, D., Huang, H., Wang, X., Wang, L., Liao, H., Li, Z., et Wu, M., C-axis preferentially oriented and fully activated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for lithium ion batteries and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(29), 11454-11464. (2014).
- [28] Wagemaker, M., Borghols, W. J., et Mulder, F. M., Large impact of particle size on insertion reactions. a case for anatase Li<sub>x</sub> TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 129(14), 4323-4327. (2007).
- [29] Zeng, W., Zheng, F., Li, R., Zhan, Y., Li, Y., et Liu, J., Template synthesis of SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotube array for 3D lithium ion battery anode with large areal capacity. *Nanoscale*, 4(8), 2760-2765. (2012).
- [30] Wei, W., Oltean, G., Tai, C. W., Edström, K., Björefors, F., et Nyholm, L., High energy and power density TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes for 3D Li-ion microbatteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(28), 8160-8169. (2013).
- [31] Nathan, M., Golodnitsky, D., Yufit, V., Strauss, E., Ripenbein, T., Shechtman, I., Menkin, S., et Peled, E. Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS. *Journal of microelectromechanical systems*, 14(5), 879-885. (2005).
- [32] Notten, P. H., Roozeboom, F., Niessen, R. A., et Baggetto, L., 3-D integrated all-solid-state rechargeable batteries. *Advanced Materials*, 19(24), 4564-4567. (2007).
- [33] Lethien, C., Zegaoui, M., Roussel, P., Tilmant, P., Rolland, N., et Rolland, P. A., Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery. *Microelectronic engineering*, 88(10), 3172-3177. (2011).
- [34] [https://www.lemonde.fr/sciences/article/2019/10/09/le-nobel-de-chimie-recompense-un-americain-un-britannique-et-un-japonais-pour-leurs-travaux-sur-les-batteries-au-lithium\\_6014824\\_1650684.html](https://www.lemonde.fr/sciences/article/2019/10/09/le-nobel-de-chimie-recompense-un-americain-un-britannique-et-un-japonais-pour-leurs-travaux-sur-les-batteries-au-lithium_6014824_1650684.html) . Date d'accès: 09 Octobre 2019.
- [35] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., et Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced materials*, 10(10), 725-763. (1998).

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

---

- [36] Djenizian, T., Hanzu, I., et Knauth, P., Nanostructured negative electrodes based on titania for Li-ion microbatteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 9925-9937. (2011).
- [37] Tarascon, J.-M. et Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414, 359–367. (2001).
- [38] Linden, D. et Reddy, T. B., Battery Power and Products Technology, vol 5, no. 2, 10-12. Mars/Avril (2008).
- [39] Dudney, N. J., Solid-state thin-film rechargeable batteries. *Materials Science and Engineering: B*, 116(3), 245-249. (2005).
- [40] Meunier, V., Kephart, J., Roland, C., et Bernholc, J., Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems. *Physical review letters*, 88(7), 075506. (2002).
- [41] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., et Yushin, G., Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5), 252-264. (2015).
- [42] Kanehori, K., Matsumoto, K., Miyauchi, K., et Kudo, T., Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics*, 9, 1445-1448. (1983).
- [43] Whittingham, M. S., Electrointercalation in transition-metal disulphides. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (9), 328-329. (1974).
- [44] Levasseur, A., Kbala, M., Hagenmuller, P., Couturier, G., et Danto, Y., Elaboration and characterization of lithium conducting thin film glasses. *Solid State Ionics*, 9, 1439-1444. (1983).
- [45] Meunier, G., Dormoy, R., et Levasseur, A., New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries. *Materials Science and Engineering: B*, 3(1-2), 19-23. (1989).
- [46] Li, W., Song, B., et Manthiram, A., High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 46(10), 3006-3059. (2017).
- [47] Nagaura, T., Lithium ion rechargeable battery. *Progress in Batteries & Solar Cells*, 9, 209. (1990).
- [48] Whittingham, M. S., Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews*, 104(10), 4271-4302. (2004).
- [49] Molenda, J., Stokłosa, A., et Bąk, T., Modification in the electronic structure of cobalt bronze  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  and the resulting electrochemical properties. *Solid State Ionics*, 36(1-2), 53-58. (1989).
- [50] Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G., et Goodenough, J. B., Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18(4), 461-472. (1983).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [51] Thackeray, M. M., Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8), 2558-2563. (1995).
- [52] Koksang, R., Barker, J., Shi, H., et Saidi, M. Y., Cathode materials for lithium rocking chair batteries. *Solid state ionics*, 84(1-2), 1-21. (1996).
- [53] Thackeray, M. M., Shao-Horn, Y., Kahaian, A. J., Kepler, K. D., Skinner, E., Vaughey, J. T., et Hackney, S. A., Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/LixMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(1), 7-9. (1998).
- [54] Guohua, L., Ikuta, H., Uchida, T., et Wakihara, M., The Spinel Phases LiMyMn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> (M= Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1), 178-182. (1996).
- [55] Liu, W., Farrington, G. C., Chaput, F., et Dunn, B., Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials prepared by the Pechini process. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3), 879-884. (1996).
- [56] Salah, A. A., Mauger, A., Zaghbi, K., Goodenough, J. B., Ravet, N., Gauthier, M., Gendron, F., et Julien, C. M., Reduction Fe<sup>3+</sup> of impurities in LiFePO<sub>4</sub> from pyrolysis of organic precursor used for carbon deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(9), A1692-A1701. (2006).
- [57] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., et Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(4), 1188-1194. (1997).
- [58] Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J. F., Besner, S., Gauthier, M., et Armand, M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources*, 97, 503-507. (2001).
- [59] Chung, S. Y., Bloking, J. T., et Chiang, Y. M., Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature materials*, 1(2), 123. (2002).
- [60] Zhang, X., Bi, Z., He, W., Yang, G., Liu, H., et Yue, Y., Fabricating high-energy quantum dots in ultra-thin LiFePO<sub>4</sub> nanosheets using a multifunctional high-energy biomolecule—ATP. *Energy & Environmental Science*, 7(7), 2285-2294. (2014).
- [61] Nagaraju, D. H., Kuzma, M., et Suresh, G. S., LiFePO<sub>4</sub> wrapped reduced graphene oxide for high performance Li-ion battery electrode. *Journal of Materials Science*, 50(12), 4244-4249. (2015).
- [62] Masquelier, C., et Croguennec, L., Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries. *Chemical Reviews*, 113(8), 6552-6591. (2013).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [63] Recham, N., Chotard, J. N., Dupont, L., Delacourt, C., Walker, W., Armand, M., et Tarascon, J. M., A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries. *Nature materials*, 9(1), 68. (2010).
- [64] Armand, M., The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 69(3-4), 309-319. (1994).
- [65] Bates, J. B., Lubben, D., Dudney, N. J., et Hart, F. X., 5 Volt Plateau in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Films. *Journal of the electrochemical society*, 142(9), L149-L151. (1995).
- [66] Da Fonseca, C. P., Davalos, J., Kleinke, M., Fantini, M. C. A., et Gorenstein, A., Studies of  $\text{LiCoO}_x$  thin film cathodes produced by rf sputtering. *Journal of power sources*, 81, 575-580. (1999).
- [67] Larcher, D., Beattie, S., Morcrette, M., Edstroem, K., Jumas, J. C., et Tarascon, J. M., Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 17(36), 3759-3772. (2007).
- [68] Zhang, W. J., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1), 13-24. (2011).
- [69] Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., et Zhang, X., Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2682-2699. (2011).
- [70] Li, X., et Wang, C., Engineering nanostructured anodes via electrostatic spray deposition for high performance lithium ion battery application. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(2), 165-182. (2013).
- [71] Barreca, D., Cruz-Yusta, M., Gasparotto, A., Maccato, C., Morales, J., Pozza, A., Sada, C., Sanchez, L., et Tondello, E., Cobalt oxide nanomaterials by vapor-phase synthesis for fast and reversible lithium storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(21), 10054-10060. (2010).
- [72] Zhang, L., Hu, P., Zhao, X., Tian, R., Zou, R., et Xia, D., Controllable synthesis of core-shell  $\text{Co@CoO}$  nanocomposites with a superior performance as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(45), 18279-18283. (2011).
- [73] Guan, H., Wang, X., Li, H., Zhi, C., Zhai, T., Bando, Y., et Golberg, D.,  $\text{CoO}$  octahedral nanocages for high-performance lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 48(40), 4878-4880. (2012).
- [74] Wagemaker, M., et Mulder, F. M., Properties and promises of nanosized insertion materials for Li-ion batteries. *Accounts of chemical research*, 46(5), 1206-1215. (2012).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [75] Chen, Z., Belharouak, I., Sun, Y. K., et Amine, K., Titanium-based anode materials for safe lithium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 959-969. (2013).
- [76] Hong, Z., et Wei, M., Layered titanate nanostructures and their derivatives as negative electrode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(14), 4403-4414. (2013).
- [77] Moretti, A., Kim, G. T., Bresser, D., Renger, K., Paillard, E., Marassi, R., Winter, M. , et Passerini, S., Investigation of different binding agents for nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> anodes and its application in a novel, green lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 221, 419-426. (2013).
- [78] Assefpour-Dezfuly, M., Vlachos, C., et Andrews, E. H., Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces. *Journal of materials science*, 19(11), 3626-3639. (1984).
- [79] Zwilling, V., Aucouturier, M., et Darque-Ceretti, E., Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, 45(6), 921-929. (1999).
- [80] Macklin, W. J., et Neat, R. J., Performance of titanium dioxide-based cathodes in a lithium polymer electrolyte cell. *Solid State Ionics*, 53, 694-700. (1992).
- [81] Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Zaccaria, R. P., et Capiglia, C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of power sources*, 257, 421-443. (2014).
- [82] Xu, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4303-4418. (2004).
- [83] Yoshio, M., Brodd, R. J., et Kozawa, A., *Lithium-ion batteries* (Vol. 1). New York: Springer. (2009).
- [84] [www.bluecar.fr](http://www.bluecar.fr). Date d'accès: Février 2019.
- [85] Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L., et Scrosati, B., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394(6692), 456. (1998).
- [86] Wetjen, M., Navarra, M. A., Panero, S., Passerini, S., Scrosati, B., et Hassoun, J., Composite Poly (ethylene oxide) Electrolytes Plasticized by N-Alkyl-N-butylpyrrolidinium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide for Lithium Batteries. *ChemSusChem*, 6(6), 1037-1043. (2013).
- [87] Bates, J. B., Dudney, N. J., Gruzalski, G. R., Zuhr, R. A., Choudhury, A., Luck, C. F., et Robertson, J. D., Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid state ionics*, 53, 647-654. (1992).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [88] Bates, J. B., Dudney, N. J., Gruzalski, G. R., Zuhr, R. A., Choudhury, A., Luck, C. F., et Robertson, J. D., Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *Journal of power sources*, 43(1-3), 103-110. (1993).
- [89] Bates, J. B., et Dudney, N. J., Method of making an electrolyte for an electrochemical cell, *U.S. Patent No. 5,512,147*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. (1996).
- [90] Hamon, Y., Vinatier, P., Kamitsos, E. I., Dussauze, M., Varsamis, C. P. E., Zielniok, Roesser, D., et Roling, B., Nitrogen flow rate as a new key parameter for the nitridation of electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 179(21-26), 1223-1226. (2008).
- [91] Kim, J. M., Park, G. B., Lee, K. C., Park, H. Y., Nam, S. C., et Song, S. W., Li-B-O-N electrolytes for all-solid-state thin film batteries. *Journal of Power Sources*, 189(1), 211-216. (2009).
- [92] Trapa, P. E., Won, Y. Y., Mui, S. C., Olivetti, E. A., Huang, B., Sadoway, D. R., Mayes, A. M., et Dallek, S., Rubbery graft copolymer electrolytes for solid-state, thin-film lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(1), A1-A5. (2005).
- [93] Ferrari, S., Loveridge, M., Beattie, S. D., Jahn, M., Dashwood, R. J., et Bhagat, R., Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries. *Journal of Power Sources*, 286, 25-46. (2015).
- [94] Fang, D., Huang, K., Liu, S., et Li, Z., Electrochemical properties of ordered TiO<sub>2</sub> nanotube loaded with Ag nano-particles for lithium anode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1-2), L5-L9. (2008).
- [95] Kyeremateng, N. A., Vacandio, F., Sougrati, M. T., Martinez, H., Jumas, J. C., Knauth, P., et Djenizian, T., Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries. *Journal of Power Sources*, 224, 269-277. (2013).
- [96] Das, S. K., Gnanavel, M., Patel, M. U., Shivakumara, C., et Bhattacharyya, A. J., Anamolously high lithium storage in mesoporous nanoparticulate aggregation of Fe<sup>3+</sup> doped anatase titania. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12), A1290-A1297. (2011).
- [97] Choi, J., Park, H., et Hoffmann, M. R., Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 783-792. (2009).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [98] Salian, G. D., Koo, B. M., Lefevre, C., Cottineau, T., Lebouin, C., Tesfaye, A. T., Knauth, P., Keller, V., et Djenizian, T., Niobium Alloying of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes as an Anode for Lithium-Ion Microbatteries. *Advanced Materials Technologies*, 3(3), 1700274. (2018).
- [99] Lin, S. H., Ou, C. C., Su, M. D., et Yang, C. S., Photo-catalytic behavior of vanadia incorporated titania nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, 3(8), 2081-2091. (2013).
- [100] Yu, C., Bai, Y., Yan, D., Li, X., et Zhang, W., Improved electrochemical properties of Sn-doped TiO<sub>2</sub> nanotube as an anode material for lithium ion battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(7), 1933-1940. (2014).
- [101] Duan, J., Hou, H., Liu, X., Yan, C., Liu, S., Meng, R., Hao, Z., Yao, Y., et Liao, Q., In situ Ti<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes anode for lithium ion battery. *Journal of Porous Materials*, 23(3), 837-843. (2016).
- [102] Li, S., Zhang, Y., et Huang, J., Three-dimensional TiO<sub>2</sub> nanotubes immobilized with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 793-800. (2019).
- [103] Wang, L., Gu, X., Zhao, L., Wang, B., Jia, C., Xu, J., Zhao, Y., et Zhang, J., ZnO@TiO<sub>2</sub> heterostructure arrays/carbon cloth by charge redistribution enhances performance in flexible anode for Li ion batteries. *Electrochimica Acta*, 295, 107-112. (2019).
- [104] Gnedenkov, S. V., Sinebryukhov, S. L., Zheleznov, V. V., Opra, D. P., Voit, E. I., Modin, E. B., Sokolov, A. A., Ustinov, A. Yu., et Sergienko, V. I., Effect of Hf-doping on electrochemical performance of anatase TiO<sub>2</sub> as an anode material for lithium storage. *Royal Society open science*, 5(6), 171811. (2018).
- [105] Sopha, H., Salian, G. D., Zazpe, R., Prikryl, J., Hromadko, L., Djenizian, T., et Macak, J. M., ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated TiO<sub>2</sub> nanotube layers as anodes for lithium-ion batteries. *ACS omega*, 2(6), 2749-2756. (2017).
- [106] Long, M., et Rack, H. J., Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, 19(18), 1621-1639. (1998).
- [107] Black, J., et Hastings, G., *Handbook of biomaterial properties*. Springer Science & Business Media. (2013).
- [108] Jo, C. I., Jeong, Y. H., Choe, H. C., et Brantley, W. A., Hydroxyapatite precipitation on nanotubular films formed on Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications. *Thin Solid Films*, 549, 135-140. (2013).

- [109] Kong, J., Song, C., Zhang, W., Xiong, Y., Wan, M., et Wang, Y., Enhanced visible-light-active photocatalytic performances on Ag nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Superlattices and Microstructures*, 109, 579-587. (2017).
- [110] Tran, V. A., Truong, T. T., Phan, T. A. P., Nguyen, T. N., Van Huynh, T., Agresti, A., Pescetelli, S., Le, T. K., Carlo, A. D., Lund, T., et Le, S. N., Application of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nano-tubes in dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 399, 515-522. (2017).
- [111] Khudhair, D., Hamedani, H. A., Gaburro, J., Shafei, S., Nahavandi, S., Garmestani, H., et Bhatti, A., Enhancement of electro-chemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for biological interfacing. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 111-120. (2017).
- [112] Galstyan, V., Comini, E., Faglia, G., et Sberveglieri, G., TiO<sub>2</sub> nanotubes: recent advances in synthesis and gas sensing properties. *Sensors*, 13(11), 14813-14838. (2013).
- [113] Yuan, S., Chen, S., Hu, Z., Jiang, G., Zhang, Y., Yang, Y., Xiong, P., Zhu, X., et Xiong, J., Reduced graphene oxide and carbon/elongated TiO<sub>2</sub> nanotubes composites as anodes for Li-ion batteries. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 12, 27-32. (2017).
- [114] Liu, N., Chen, X., Zhang, J., et Schwank, J. W., A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 225, 34-51. (2014).
- [115] Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., et Walsh, F. C., Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 18(21), 2807-2824. (2006).
- [116] Robin, A., de Almeida Ribeiro, M. B., Rosa, J. L., Nakazato, R. Z., et Silva, M. B., Formation of TiO<sub>2</sub> nanotube layer by anodization of titanium in ethylene glycol-H<sub>2</sub>O electrolyte. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 4(03), 123. (2014).
- [117] Hoyer, P., Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir*, 12(6), 1411-1413. (1996).
- [118] Jung, J. H., Kobayashi, H., Van Bommel, K. J., Shinkai, S., et Shimizu, T., Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO<sub>2</sub> structures using an organogel template. *Chemistry of materials*, 14(4), 1445-1447. (2002).
- [119] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., et Niihara, K., Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14(12), 3160-3163. (1998).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [120] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Mukherjee, N., et Grimes, C. A., Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *Journal of Materials Research*, 18(11), 2588-2593. (2003).
- [121] Beranek, R., Hildebrand, H., ET Schmuki, P., Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes. *Electrochemical and solid-state letters*, 6(3), B12-B14. (2003).
- [122] Zhao, J., Wang, X., Chen, R., et Li, L., Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Communications*, 134(10), 705-710. (2005).
- [123] Macak, J. M., Sirotna, K., et Schmuki, P., Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, 50(18), 3679-3684. (2005).
- [124] Macak, J. M., Taveira, L. V., Tsuchiya, H., Sirotna, K., Macak, J., et Schmuki, P., Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. *Journal of electroceramics*, 16(1), 29-34. (2006).
- [125] Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., et Grimes, C. A., A new benchmark for TiO<sub>2</sub> nanotube array growth by anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20), 7235-7241. (2007).
- [126] Paulose, M., Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Peng, L., Popat, K. C., Mor, G. K., Desai, T. A., et Grimes, C. A., TiO<sub>2</sub> nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(41), 14992-14997. (2007).
- [127] Richter, C., Panaitescu, E., Willey, R., et Menon, L., Titania nanotubes prepared by anodization in fluorine-free acids. *Journal of materials research*, 22(6), 1624-1631. (2007).
- [128] Yan, J., et Zhou, F., TiO<sub>2</sub> nanotubes: structure optimization for solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26), 9406-9418. (2011).
- [129] Giorgi, L., Salernitano, E., Makris, T. D., Giorgi, R., Leoni, E., Grilli, M. L., et Lisi, N., Titania nanotubes self-assembled by electrochemical anodization: Semiconducting and electrochemical properties. *Thin Solid Films*, 601, 28-34. (2016).
- [130] Indira, K., Mudali, U. K., Nishimura, T., et Rajendran, N., A review on TiO<sub>2</sub> nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. *Journal of bio-and tribo-corrosion*, 1(4), 28. (2015).
- [131] Roy, P., Berger, S., et Schmuki, P., TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904-2939. (2011).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [132] Xue, Y., Sun, Y., Wang, G., Yan, K., et Zhao, J., Effect of  $\text{NH}_4\text{F}$  concentration and controlled-charge consumption on the photocatalytic hydrogen generation of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, 155, 312-320. (2015).
- [133] Galstyan, V., Vomiero, A., Comini, E., Faglia, G., et Sberveglieri, G.,  $\text{TiO}_2$  nanotubular and nanoporous arrays by electrochemical anodization on different substrates. *Rsc Advances*, 1(6), 1038-1044. (2011).
- [134] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., et Grimes, C. A., A review on highly ordered, vertically oriented  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14), 2011-2075. (2006).
- [135] Cummings, F. R., Le Roux, L. J., Mathe, M. K., et Knoesen, D., Structure induced optical properties of anodized  $\text{TiO}_2$  nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 234-242. (2010).
- [136] Wang, H., Li, H., Wang, J., Wu, J., et Liu, M., Influence of applied voltage on anodized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays and their performance on dye sensitized solar cells. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13(6), 4183-4188. (2013).
- [137] Li, Y., Ma, Q., Han, J., Ji, L., Wang, J., Chen, J., et Wang, Y., Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. *Applied Surface Science*, 297, 103-108. (2014).
- [138] Regonini, D., et Clemens, F. J., Anodized  $\text{TiO}_2$  nanotubes: effect of anodizing time on film length, morphology and photoelectrochemical properties. *Materials Letters*, 142, 97-101. (2015).
- [139] Roman, I., Trusca, R. D., Soare, M. L., Fratila, C., Krasicka-Cydzik, E., Stan, M. S., et Dinischiotu, A., Titanium dioxide nanotube films: Preparation, characterization and electrochemical biosensitivity towards alkaline phosphatase. *Materials Science and Engineering: C*, 37, 374-382. (2014).
- [140] Taveira, L. V., Macak, J. M., Tsuchiya, H., Dick, L. F. P., et Schmuki, P., Initiation and growth of self-organized  $\text{TiO}_2$  nanotubes anodically formed in  $\text{NH}_4\text{F}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(10), B405-B410. (2005).
- [141] Paulose, M., Shankar, K., Yoriya, S., Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Mor, G. K., Latempa, T. A., Fitzgerald, A., et Grimes, C. A., Anodic growth of highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays to 134  $\mu\text{m}$  in length. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33), 16179-16184. (2006).

## Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique

---

- [142] Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., et Dickey, E. C., Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331-3334. (2001).
- [143] Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K., et Grimes, C. A., The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 20(1), 230-236. (2005).
- [144] Yoriya, S., Paulose, M., Varghese, O. K., Mor, G. K., et Grimes, C. A., Fabrication of vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using dimethyl sulfoxide electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37), 13770-13776. (2007).
- [145] Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M. Y., et Aucouturier, M., Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, 27(7), 629-637. (1999).
- [146] Wang, X., Li, Y., Song, H., Huang, Y., Su, R., et Besenbacher, F., Fluoride concentration controlled TiO<sub>2</sub> nanotubes: the interplay of microstructure and photocatalytic performance. *Rsc Advances*, 6(22), 18333-18339. (2016).
- [147] Jang, S. H., Choe, H. C., Ko, Y. M., et Brantley, W. A., Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti–Nb alloys. *Thin Solid Films*, 517(17), 5038-5043. (2009).
- [148] Tsuchiya, H., Akaki, T., Nakata, J., Terada, D., Tsuji, N., Koizumi, Y., Minamino, Y., Schmuki, P., et Fujimoto, S., Anodic oxide nanotube layers on Ti–Ta alloys: Substrate composition, microstructure and self-organization on two-size scales. *Corrosion Science*, 51(7), 1528-1533. (2009).
- [149] Xu, R., Zhao, J., Tao, J., Wang, X., et Li, Y., Fabrication of Ti–Al–Zr alloy oxide nanotube arrays in organic electrolytes by anodization. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(9), 1229-1232. (2008).
- [150] Yasuda, K., et Schmuki, P., Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(12), 4053-4061. (2007).
- [151] Tsuchiya, H., Macak, J. M., Ghicov, A., Tang, Y. C., Fujimoto, S., Niinomi, M., Noda, T., et Schmuki, P., Nanotube oxide coating on Ti–29Nb–13Ta–4.6 Zr alloy prepared by self-organizing anodization. *Electrochimica Acta*, 52(1), 94-101. (2006).
- [152] Mohapatra, S. K., Raja, K. S., Misra, M., Mahajan, V. K., et Ahmadian, M., Synthesis of self-organized mixed oxide nanotubes by sonoelectrochemical anodization of Ti–8Mn alloy. *Electrochimica Acta*, 53(2), 590-597. (2007).

## ***Chapitre I: Généralités et contexte bibliographique***

---

- [153] Mohan, L., Anandan, C., et Rajendran, N., Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology, crystalline structure of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti-6Al-7Nb for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 50, 394-401. (2015).
- [154] Mohan, L., Anandan, C., et Rajendran, N., Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks' solution for biomedical applications. *Electrochimica Acta*, 155, 411-420. (2015).
- [155] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., et Schmuki, P., TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1-2), 3-18. (2007).
- [156] Liu, Q., Ding, D., et Ning, C., Anodic fabrication of Ti-Ni-O nanotube arrays on shape memory alloy. *Materials*, 7(4), 3262-3273. (2014).
- [157] Asmatulu, R., Karthikeyan, A., Bell, D. C., Ramanathan, S., et Aziz, M. J., Synthesis and variable temperature electrical conductivity studies of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Materials Science*, 44(17), 4613-4616. (2009).

**Chapitre II :**  
**Techniques d'élaboration et de**  
**caractérisation des couches**  
**nanotubulaires**

---

**Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches nanotubulaires**

**Sommaire**

<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET DE CARACTÉRISATION DES COUCHES NANOTUBULAIRES.....</b>	<b>57</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>57</b>
<b>I. TECHNIQUE D'ÉLABORATION DE TiO<sub>2</sub> NTs.....</b>	<b>58</b>
<b>II. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS DE SURFACE .....</b>	<b>62</b>
<b>III. ASSEMBLAGE DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE TYPE SWAGELock.....</b>	<b>67</b>
<b>IV. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE.....</b>	<b>69</b>
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>76</b>
<b>VI. RÉFÉRENCES CHAPITRE II .....</b>	<b>76</b>

**Introduction**

Dans ce chapitre, on présente les méthodes expérimentales, électrochimiques et les techniques de caractérisations utilisées dans cette étude. Dans un premier temps, le processus d'anodisation électrochimique a permis de développer des couches de TiO<sub>2</sub> nanotubes (TiO<sub>2</sub> NTs) à partir de titane pur et l'alliage de titane (Ti-6Al-4V « TA6V »). Les conditions de synthèse utilisées pour chaque matériau sont précisées. Dans un second temps, les différentes techniques de caractérisation des couches minces NTs sont exposées. La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-Visible sont utilisées principalement pour caractériser les couches d'oxydes nanotubulaires. Enfin, la troisième et dernière partie sera consacrée au montage de la cellule électrochimique type Swagelock ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour analyser l'électrode négative pendant le cyclage.

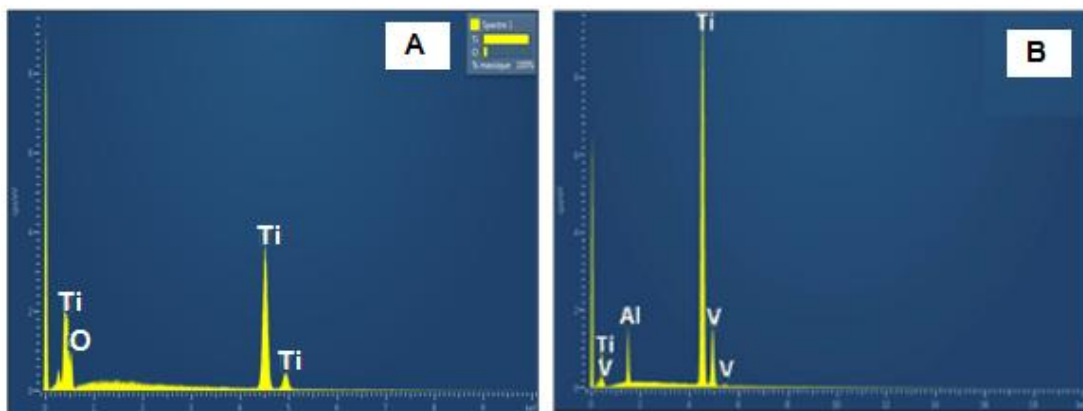
## **I. Technique d'élaboration de TiO<sub>2</sub> NTs**

Les principales techniques de synthèse possibles pour l'oxyde nanotubulaire ont été présentées dans le chapitre I. Dans notre thèse, nous s'intéressons à la synthèse des couches nanotubulaires par oxydation anodique (anodisation électrochimique) du titane et d'alliage de titane (TA6V).

### **I.1. Préparation des échantillons**

Il s'agit de deux matériaux : le titane (Ti) et l'alliage TA6V qui sont utilisés pour la synthèse de TiO<sub>2</sub> et d'oxyde mixtes nanotubulaires, respectivement.

Les échantillons de Ti (0,25 mm d'épaisseur, 99,5% pureté, Sigma-Aldrich) et l'alliage TA6V (0,1 mm d'épaisseur, 25% tolérance, Goodfellow) ont été coupés sous forme des plaques métalliques carrées (1,3 x 1,3 cm) avec une zone de travail effective de 0,6 cm<sup>2</sup> (figure II.1 et tableau II.1 présentent les spectres EDS et composition chimique, respectivement, des échantillons de titane et d'alliage TA6V). Avant l'anodisation, les échantillons de Ti et TA6V doivent avoir une surface purement propre afin d'éviter les éventuels problèmes d'adhérence au niveau de l'interface Ti (ou TA6V)/NTs. Un traitement de surface est nécessaire pour que les échantillons soient prêts à être traités. Pour ce faire les substrats ont été dégraissés par sonication (sous ultrasons) dans un bain d'acétone, du 2-propanol et du méthanol pendant 10 min chacune. Le dégraissage sert à éliminer tous les contaminants et polluants organiques. Par la suite, les substrats ont été rincés à l'eau ultra-pure et séchés sous air comprimé.



**Figure II. 1.** Spectres EDS des échantillons de Ti (A) et d'alliage Ti-6Al-4V (B).

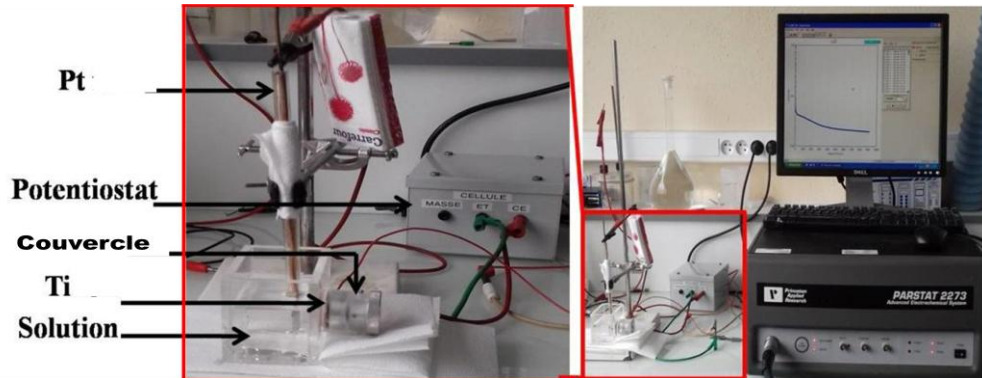
**Tableau II. 1.** Concentration (%) massique et atomique des éléments présents dans les échantillons de Ti et l'alliage Ti-6Al-4V.

Eléments	% Massique (% Weight)		% Atomique (% Atomic)	
	Echantillon de Ti	Echantillon de TA6V	Echantillon de Ti	Echantillon de TA6V
Ti	91.54	90.37	78.33	86.25
O	8.46	-	21.67	-
Al	-	6.41	-	10.87
V	-	3.21	-	2.88

## I.2. Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique, appelée également oxydation anodique, est un processus électrolytique, une couche d'oxyde d'épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres (nm) jusqu'à quelques dizaines de micromètre ( $\mu\text{m}$ ) peut se former sur le substrat selon les conditions opératoires [1, 2].

L'approche électrochimique (l'anodisation potentiostatique) constitue une technique très simple et moins coûteuses permettant la formation de structures compactes et nanotubulaires. La figure II.2 illustre le système d'anodisation potentiostatique utilisé le long de notre travail. Une cellule électrochimique conventionnelle à deux électrodes a été utilisée pour toutes les mesures d'anodisation, une feuille de platine serve comme contre-électrode (cathode) et l'échantillon de Ti (ou TA6V) en tant qu'électrode de travail (anode) est en contact avec un anneau de Cu, l'ensemble est pressé avec un joint sur les parois de la cellule. L'alimentation du système est assurée par un potentiostat / galvanostat PARSTAT 2273 délivrant une tension maximale de 10 V qui sera multipliée par dix (x10) à l'aide d'un potentiomètre (pont diviseur) branché à la cellule. Le système électrochimique est assisté par un ordinateur piloté par le logiciel « Power Suite » afin de visualiser les résultats de la caractérisation électrochimique (par exemple: courbes courant-temps).



**Figure II.2.** Système d'anodisation potentiostatique utilisé pour les expériences électrochimiques.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse, l'optimisation et la caractérisation physique et électrochimique des couches nanotubulaires de  $\text{TiO}_2$  sous l'impact des principaux paramètres d'anodisation. Pour cela nous avons organisé notre travail comme suite :

➤ *Elaboration de  $\text{TiO}_2$  NTs à partir de l'anodisation de la feuille de titane*

- *Influence de la tension d'anodisation* : la première série des  $\text{TiO}_2$  NTs a été réalisée à température ambiante, dans un bain au fluorure d'Éthylène Glycol (EG) pendant trois (03) heures en faisant varier la tension d'anodisation de 20, 40 à 60V.
- *Influence de temps d'anodisation* : la deuxième série de  $\text{TiO}_2$  NTs a été réalisée à température ambiante, dans un bain au fluorure d'EG à 60V en faisant varier la durée d'anodisation (1h, 2h, 3h et 4 heures).
- *Influence de la teneur en  $\text{H}_2\text{O}$*  : la troisième série d'oxydes NTs a été réalisée à température ambiante sous une tension constante de 60V pendant 3 heures d'anodisation. Une solution organique à base de fluorure d'EG contenant différents teneur en eau (2, 5, 10, 15 et 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ ) a été utilisée.
- *Influence de type d'électrolyte* : la dernière série des NTs a été réalisés à température ambiante sous une tension constante de 20V dans trois types d'électrolytes organique et aqueux. La solution organique préparée à base de glycérol contenant 1,3 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  et 2 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ . Deux solutions aqueuses ont été utilisées; la première solution était à base de sulfate d'ammonium (1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) et la seconde était le sulfate de sodium (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) contenant deux différentes concentrations de fluorure de 0,5 wt% et de 1

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches nanotubulaires**

wt%. Pour toutes les expériences, le temps d'anodisation varie de 1 à 2 heures. Le tableau II.2 résume les paramètres d'anodisation utilisés dans les différents types d'électrolyte.

### ➤ **Elaboration d'oxydes mixtes nanotubulaires à partir de l'anodisation d'alliage de titane TA6V**

- *Influence de la teneur en H<sub>2</sub>O* : d'oxydes NTs ont été réalisés par anodisation de TA6V à température ambiante sous une tension constante de 60V pendant 3 heures d'anodisation. Une solution organique à base de fluorure d'EG contenant différents teneur en eau (2, 5, 10, 15 et 20% H<sub>2</sub>O) a été utilisée.

Après l'anodisation, les échantillons ont été trempés dans l'eau ultra-pure pendant 10 min, puis séchés dans un four à 50 ° C pendant 10 min.

**Tableau II. 2.** Paramètres d'anodisation utilisés dans différents types d'électrolyte.

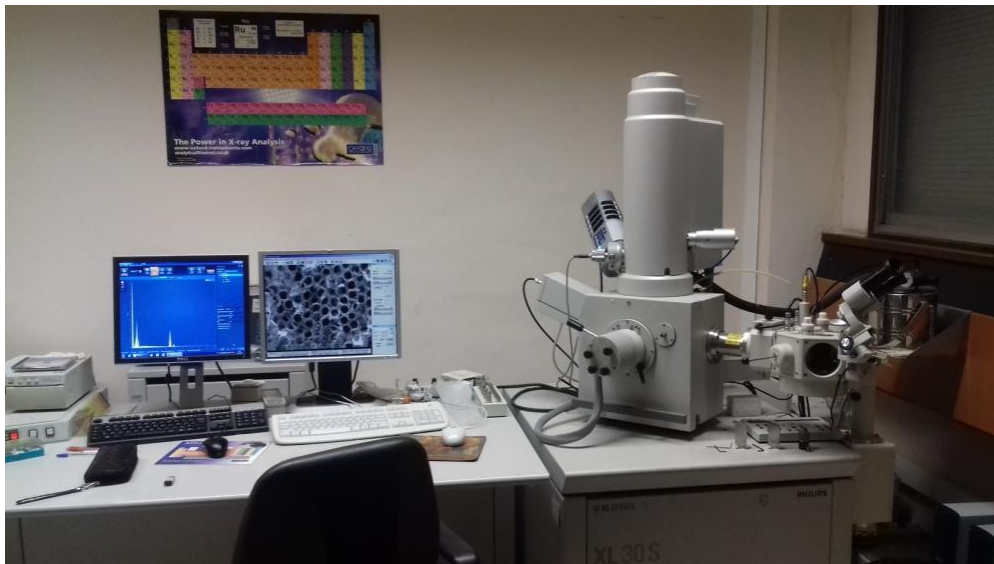
<b>Electrolyte</b>	<b>wt% NH<sub>4</sub>F</b>	<b>tension d'anodisation</b>	<b>Temps d'anodisation</b>
<b>1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>0.5 wt%</b>	<b>20 V</b>	<b>1 h</b>
			<b>2 h</b>
	<b>1 wt%</b>	<b>20 V</b>	<b>1 h</b>
			<b>2 h</b>
<b>1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>0.5 wt%</b>	<b>20 V</b>	<b>1 h</b>
			<b>2 h</b>
	<b>1 wt%</b>	<b>20 V</b>	<b>1 h</b>
			<b>2 h</b>
<b>Glycérole + 2 wt%H<sub>2</sub>O</b>	<b>1.3 wt%</b>	<b>20 V</b>	<b>1 h</b>
			<b>2 h</b>

## **II. Les techniques de caractérisations de surface**

### **II.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) (ou *Scanning Electron Microscopy* « SEM ») est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X). Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés sont sensibles au contrastes chimiques (les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase) [3,4]. La figure II.3 montre l'image de microscope électronique à balayage utilisé pour la caractérisation morphologique des surfaces nanotubulaires.



**Figure II.3.** Microscope électronique à balayage utilisé.

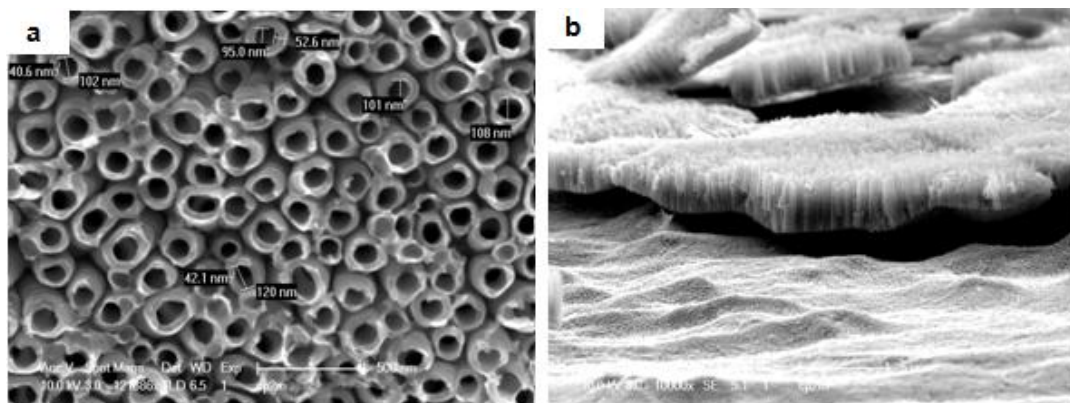
### ➤ Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* « EDX ») est une analyse élémentaire qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (TEM) et la microscopie électronique en transmission par balayage (STEM).

Combinée à ces outils d'imagerie, l'EDX peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image (spectre).

### ➤ Appareillage

- La morphologie des structures nanotubulaires (diamètre, épaisseur des parois, longueur des tubes,...) a été étudiée à l'aide d'un MEB type Philips XL-30S, en utilisant une énergie de faisceau d'électrons de 10 kV et une distance de travail (WD) < à 7 mm.
- La composition chimique des matériaux a été évaluée en utilisant une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX; Oxford, UK).
- La détermination du diamètre et de la longueur moyenne des NTs se fait grâce à un outil de mesure proposé par le logiciel pilotant le microscope, comme illustré sur la figure II.4.



**Figure II. 4.** Méthode de mesure du diamètre et de la longueur des NTs par observations MEB : (a) vue de dessus et (b) vue transversale.

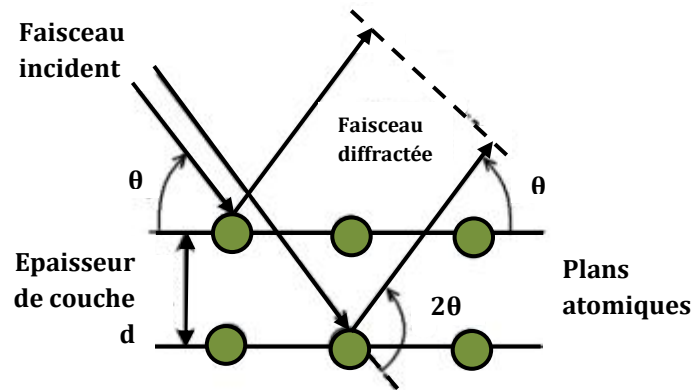
A noter que cette méthode ne constitue pas un outil de mesure de précision, d'autant que le positionnement des curseurs de mesure est à l'appréciation de l'expérimentateur. Dans le cas des diamètres, les mesures sont prises aléatoirement selon le « plus grand » ou le « plus petit » diamètre car les NTs ne sont pas parfaitement circulaires. Concernant la détermination de la longueur des NTs, elle présente également quelques difficultés, notamment pour déterminer la position précise du sommet des NTs.

Malgré les difficultés citées, la méthode reste pertinente pour une caractérisation représentative de la morphologie des NTs. La répétition des mesures, sur plusieurs nanotubes et pour différentes zones de la surface de l'échantillon, permet de procéder à une analyse statistique et d'aboutir à des longueurs et diamètres moyens sur les mesures.

### **II.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

L'oxyde de titane possède plusieurs phases cristallographiques, dont les plus communes sont l'anatase, le rutile et la brookite [5]. L'objectif principal de notre travail est de faire cristalliser la structure nanotubulaires sous forme anatase. Pour cela, les échantillons à structure cristallographique amorphe obtenue juste après l'anodisation sont recuit à 500 ° C pendant 3 h sous air avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 ° C / min.

La diffraction des rayons X (DRX) (*X-ray diffraction* «XRD») est une technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne du grain, la cristallinité et les défauts des cristaux [6].



**Figure II.5.** Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

Le principe de DRX repose sur l'irradiation des rayons X monochromatiques les plans atomiques parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) des cristaux de l'échantillon à certains angles (la figure II.5 montre le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [7]). Les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est réalisée suivant la relation (1)

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Ou  $d$  est la distance interréticulaire,  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X (entre le faisceau incident et le détecteur),  $n$  est un entier qui indique l'ordre de la diffraction et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

L'identification des phases et des structures cristallines des échantillons est effectuée par une simple comparaison entre les spectres enregistrés et les bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials).

### ➤ **Appareillage**

Dans cette étude, les mesures DRX ont été réalisées sur un diffractomètre X'Pert Philips équipé d'un détecteur Panalytical X'Celerator utilisant un rayonnement monochrome de graphite ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et fonctionnant à 45 kV. Les diffractogrammes sont enregistrés pour des angles  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  à  $70^\circ$ , avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps de balayage de 10 s.

### **II.3. Spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie Ultraviolet-Visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm–400 nm), du visible (400 nm–800 nm) ou du proche infrarouge (800 nm–1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme des longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques [8].

Les propriétés optiques des oxydes nanotubulaires synthétisés sont particulièrement importantes. L'objectif est de mesurer la position du seuil d'absorption des oxydes NTs, qui correspond à la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique). Des mesures directes en réflexion (ou en absorption) sur des échantillons anodisés et recuits à 500°C ont été réalisées sur un domaine de longueur d'onde de 250 à 800 nm.

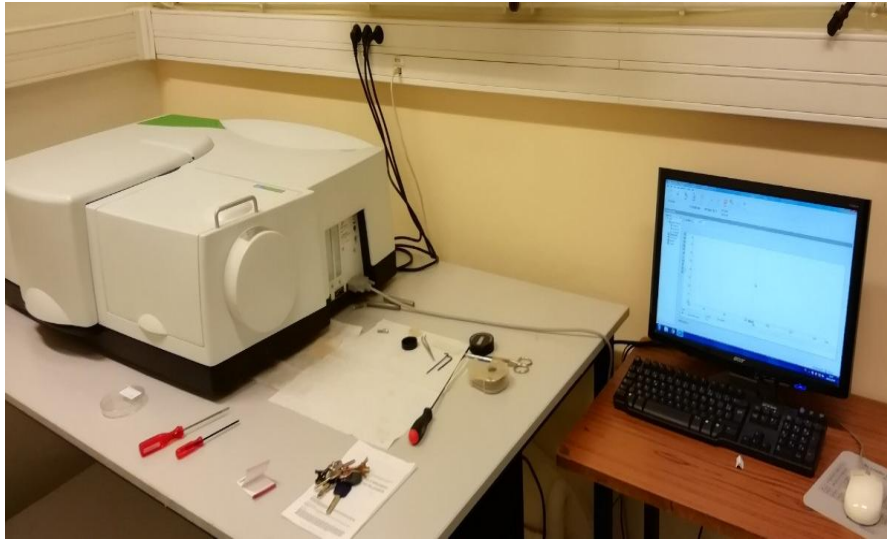
L'évaluation de la bande interdite (gap optique) des oxydes NTs (développés sur le substrat de Ti ou bien l'alliage TA6V) est obtenue à partir de tracé de l'équation (2) qui permet de relier le gap optique  $E_g$  et le coefficient d'absorption  $\alpha$  [9]:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^{0,5}}{h\nu} \quad (2)$$

$\alpha = A / l$ , où  $A$  est l'absorption de film,  $l$  est la longueur des tubes et  $h\nu$  représente l'énergie des photons. L'intersection de la tangente à la partie linéaire de la courbe ( $y=0$ ) avec l'axe des abscisses correspond donc à  $E_g = h\nu$ .

#### **➤ Appareillage**

Les spectres de réflexions ont été mesurés en utilisant un spectromètre UV-Visible Lambda 650/850 piloté par le logiciel UV Winlab comme le montre la figure II.6. L'électrode est illuminée par les radiations monochromatiques allant de 300 nm à 700 nm.

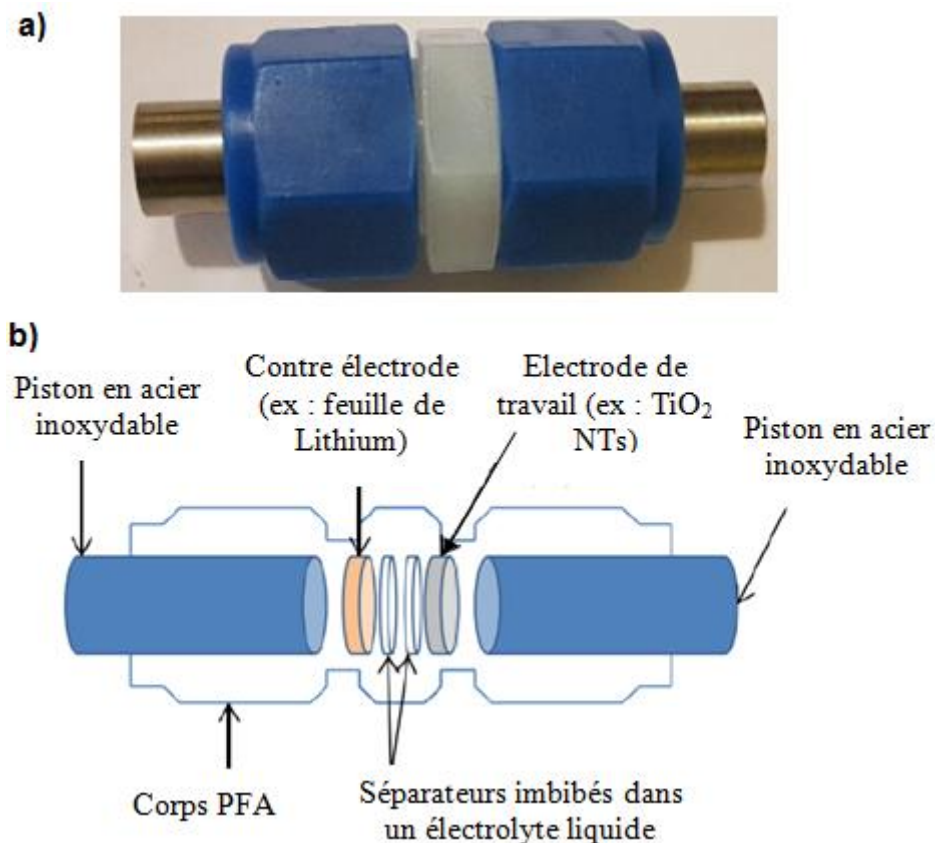


**Figure II.6.** Spectroscopie UV-Visible utilisé.

### **III. Assemblage de la cellule électrochimique type Swagelock**

Afin d'évaluer le comportement et les performances électrochimiques des oxydes mixtes nanotubulaires développés sur l'alliage TA6V, la structure nanotubulaire est testé dans une cellule électrochimique (dite aussi des demi accumulateurs) de type Swagelock, communément appelées cellules à deux électrodes. Il s'agit en quelque sorte d'une miniaturisation d'un micro-accumulateur lithium-ion. Comme l'illustre la figure II.7, la cellule Swagelock est formée par l'empilement suivant :

- L'électrode de travail (anode) (oxydes mixtes nanotubulaires issus de l'anodisation de TA6V)
- Le séparateur également sous forme de disque en microfibre de verre Whatman (2 disques) imbibé de l'électrolyte liquide ou polymère
- Un disque de lithium métallique qui constitue la contre électrode (cathode).
- La tige métallique (piston en acier inoxydable), le grand joint et le petit joint vont assurer le support du swagelock.



**Figure II.7.** (a) Cellule de test Swagelok à deux électrodes utilisée pour les mesures électrochimiques et (b) la représentation schématique des composants internes de la cellule.

### ➤ *Appareillage*

Les tests de performances électrochimiques ont été réalisés avec des cellules de type Swagelok à deux électrodes assemblées dans une boîte à gants remplie d'argon (voir figure II.8) dans laquelle les teneurs en oxygène et en humidité étaient inférieures à 2 ppm, à cause de la réaction violente du lithium avec l'eau. Il est bien à noter que tous les composants de la batterie sont lavés à l'éthanol puis séchés dans un four à 60°C pendant 48h avant d'être introduits dans une boîte à gants afin d'éliminer toutes traces d'eau et/ou solvant organique.

Une feuille de Li a été découpée sous forme circulaire de 9 mm de diamètre et utilisée comme contre-électrode. Deux feuilles circulaires en microfibre de verre Whatman (séparateur) ont été trempées dans l'électrolyte commercial 1 M LiPF<sub>6</sub> dans EC / DEC de 1: 1 w / w (lithium hexafluorophosphate in Ethylene Carbonate and Diethylene Carbonate electrolyte, Sigma-Aldrich) et placées entre l'électrode anodique et la feuille de Li. Pour toutes les expériences, aucun additif tel que le poly (difluorure de vinyle) comme liant et le noir de carbone comme agent conducteur n'a été utilisé.



**Figure II.8.** Boîte à gants utilisée pour l'assemblage des cellules à deux électrodes.

## **IV. Technique de caractérisation électrochimique**

### **IV. 1. Chronoampérométrie (CA)**

La chronoampérométrie (CA) a été utilisée durant les expériences d'anodisation pour enregistrer l'évolution de courant en fonction du temps d'anodisation en appliquant une tension constante à l'électrode de travail. A travers cette technique, nous essayerons de comprendre le mécanisme de croissance des couches nanotubulaires du dioxyde de titane et de déterminer les réactions mises en jeu lors de l'anodisation électrochimique. Les courbes CA ont été enregistrés avec PARSTAT 2273.

### **IV. 2. Voltamétrie cyclique (CV)**

La voltamétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une technique de mesure électrochimique permettant d'enregistrer la réponse en courant résultant d'une variation continue du potentiel de l'électrode de travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique (réaction d'oxydoréduction).

On appelle "cycle", un aller-retour entre les deux bornes (anode et cathode) et peuvent être répétés autant de fois que nécessaire afin d'obtenir un comportement électrochimique

stationnaire des micro-batteries. On montre souvent le résultat du voltamogramme cyclique en traçant la réponse en courant de l'électrode de travail en fonction du potentiel appliquée (c'est-à-dire la tension de l'électrode de travail). Un paramètre expérimental important est la vitesse à laquelle on fait varier le potentiel, appelée vitesse de balayage (scan rate) (qu'on exprime en V/s).

### ➤ *Appareillage*

Les expériences de cyclage voltamétrie (CV) ont été réalisées en utilisant un potentiostat-galvanostat VMP3 (Biologic, France). La définition et le contrôle des paramètres d'acquisition se font par l'intermédiaire du logiciel « *EC-Lab V10.40* » implanté sur le micro-ordinateur. Des mesures de CV ont été effectuées dans la plage de tensions de **1 à 3 V vs Li / Li<sup>+</sup>** à une vitesse de balayage (scan rate) de **0.05, 0.1 et 0.5 mV.s<sup>-1</sup>** afin d'observer les pics d'oxydation / réduction du système. Chaque pic de courant met en évidence un processus d'oxydation ou de réduction. Un courant négatif est mesuré lors d'une réaction de réduction du matériau (électrode de travail) ce qui correspond à une insertion de lithium. Un courant positif est caractéristique d'une extraction de lithium en oxydation.

### IV. 3. Mesure galvanostatique

Pour tester la stabilité du système électrochimique, les cellules subissent des cycles de charge/décharge successifs, en mode galvanostatique, c'est-à-dire à courant constant. On peut alors suivre l'évolution du potentiel et déterminer la capacité stockée et délivrée par l'accumulateur (en mA.h) en fonction du nombre de cycles. Le courant appliqué est calculé à partir de la capacité théorique et de la masse du matériau actif d'électrode testé. Dans les batteries, on utilise le terme de régime de cyclage C/n. A un régime C/n, la batterie doit se décharger complètement en n heures [10]. Le calcul du courant à appliquer aux bornes de la cellule électrochimique est exprimé par la formule (3):

$$I = \frac{C_{th} \times m}{t} \quad (3)$$

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches nanotubulaires**

---

Avec  $C_{th}$  représente la capacité théorique du matériau en mAh/g,  $m$  : la masse de matière active en gramme et  $t$  est la durée de la charge ou la décharge en heure.

Un courant négatif induit une réduction des matériaux de l'électrode positive (cathode), le lithium migre et s'insère dans le matériau étudié ; tandis qu'un courant positif provoque une oxydation du matériau et une extraction du lithium qui se redépose sur l'électrode de lithium métallique.

### ➤ **Appareillage**

Pour les tests galvanostatique charge – décharge, une densité de courant constante de **3,23  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  (C/10), 6,47  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  (C/5), 16,18  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  (C/2) et 32,35  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  (1C)**, respectivement, a été appliqué aux cellules électrochimiques assemblées avec un potentiel allant de **1 à 3 V** par rapport à  $\text{Li} / \text{Li}^+$ . Le cyclage galvanostatique est effectué sur un potentiostat de la marque Bio-Logic.

Ces données, une fois traitées, nous ont permis d'accéder à plusieurs caractéristiques des empilements comme la capacité de l'électrode négative et efficacité coulombique.

## **IV. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique puissante permettant de caractériser une grande variété de systèmes électrochimiques, tels que la batterie, la corrosion, caractérisation des couches minces..., et de déterminer le comportement d'électrode ou d'électrolyse dans ces systèmes.

La mesure de l'impédance d'un système électrochimique repose sur l'excitation sinusoïdale (E) de système, de sorte que le signal de réponse (I) soit pseudo-linéaire. Dans un système linéaire (ou pseudo-linéaire), la réponse actuelle à un potentiel sinusoïdal sera une sinusoïde à la même fréquence mais décalée en phase. Pour obtenir une linéarité dans l'analyse SIE, le potentiel de signal d'excitation doit être compris entre 1 et 10 mV. L'impédance de la cellule (Z) est donnée en fonction de l'équation (4)

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (4)$$

Où,  $E_0$  est l'amplitude du signal,  $I_0$  est la réponse de signal,  $\omega$  est la fréquence,  $f$  est la fréquence et  $\Phi$  est le déphasage.

Afin de visualiser les différents résultats obtenus, il existe deux modes de représentation de diagramme d'impédance électrochimique :

- La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{Im}$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{Re}$  pour les différentes fréquences.
- La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module  $|Z|$  et la phase  $\Phi$  de l'impédance sont tracées en fonction du logarithme de la fréquence.

La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique. Des modèles de circuits électriques équivalents sont utilisés pour interpréter les spectres d'impédance acquis [11].

- *La résistance à l'électrolyte ( $R_e$ ,  $\Omega$ ):* représente la résistance de l'électrolyte et la surface de l'électrode.  $R_e$  dépend de la concentration ionique, du type d'ions, de la température et de la géométrie de la zone dans laquelle le courant passe.
- *La capacité à double couche ( $C_{dl}$ ,  $\mu F$ ):* représente la capacité d'une double couche électrique présente à l'interface entre l'électrode et son électrolyte environnant.  $C_{dl}$  dépend du potentiel de l'électrode, des concentrations ioniques, de la température, de la rugosité de l'électrode et de l'adsorption des impuretés.

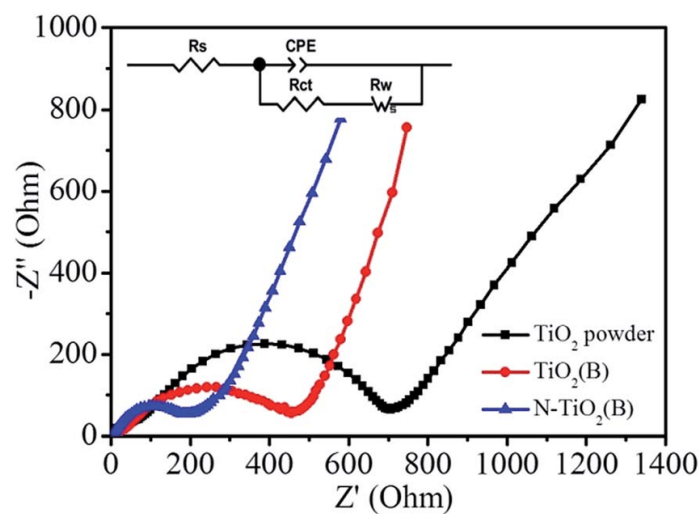
## Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches nanotubulaires

- La résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) : représente la résistance de transfert de charge à la surface de l'électrode.  $R_{ct}$  dépend du nombre d'électrons transférés et de la densité de courant d'échange.
- Élément à phase constante (CPE : constant phase element): est un composant de circuit électrique équivalent qui modélise le comportement d'une double couche, c'est-à-dire un condensateur imparfait. L'expression de cette impédance est donnée par la formule (5):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (5)$$

La signification physique de «  $Q$  » et de «  $n$  » n'est pas toujours claire, mais l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque «  $n$  » passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance pure ( $n = 0$ ) à une capacité pure ( $n = 1$ ) et dans le cas particulier où «  $n$  » est égal à 0.5, nous avons une impédance particulière appelée impédance de Warburg qui représente une diffusion semi-infinie dans l'électrode.

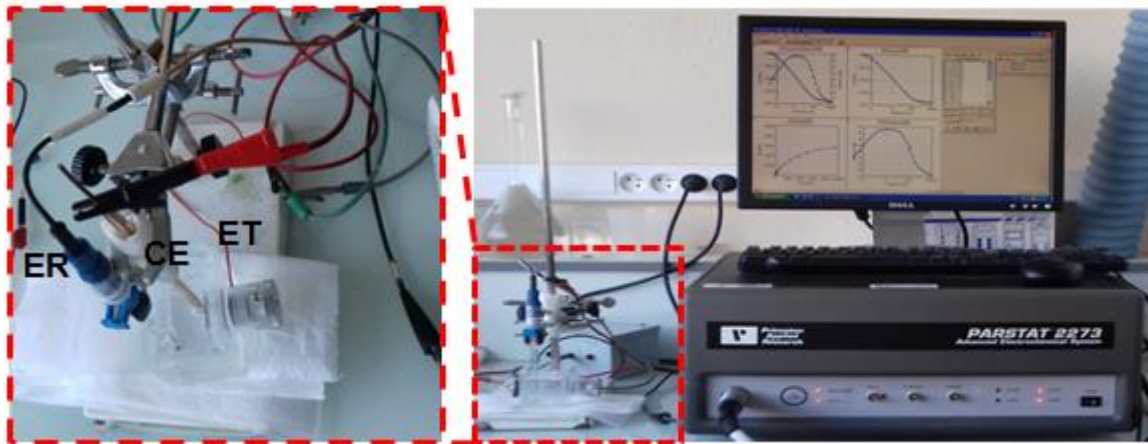
La figure II. 9 présente un graphique de Nyquist pour un spectre d'impédance donné et son circuit électrique équivalent [12].



**Figure II. 9.** Diagramme de Nyquist pour un spectre d'impédance donné et son circuit électrique équivalent [12].

### ➤ Appareillage

Une cellule électrochimique à trois électrodes est utilisée pour les mesures de SIE et Mott- Schottky (MS) (figure II.10). La cellule est composé d'une électrode de travail (ET,  $\text{TiO}_2$  NTs), contre électrode de Platine (CE) et une électrode de référence (ER) (AgCl/KCl). L'ensemble des électrodes est émergés dans une solution de sulfate d'ammonium (1 Mol/l) pour une tension allant de  $-1200\text{ mV}$  jusqu' à  $+1200\text{ mV}$  à fréquence fixe de  $1000\text{ HZ}$  alimenté par un potentiostat / galvanostat PARSTAT 2273. Le système électrochimique est assisté par un ordinateur piloté par le logiciel « *Power Suite* », afin de visualiser les résultats de la caractérisation électrochimique (SIE et MS).



**Figure II.10.** Cellule électrochimique à trois électrodes utilisé pour les mesures SIE et MS.

### IV.5. Analyse Mott-Schottky

Les propriétés semi-conductrices de  $\text{TiO}_2$  NTs telles que le type de semi-conducteur, la concentration des donneurs ( $N_d$ ) et le potentiel de bande plate ( $U_{fb}$ ) ont été estimées à partir de tracés MS. La relation entre  $C_{sc}$  et  $U$  est donnée par l'équation MS (équation 6) [13]:

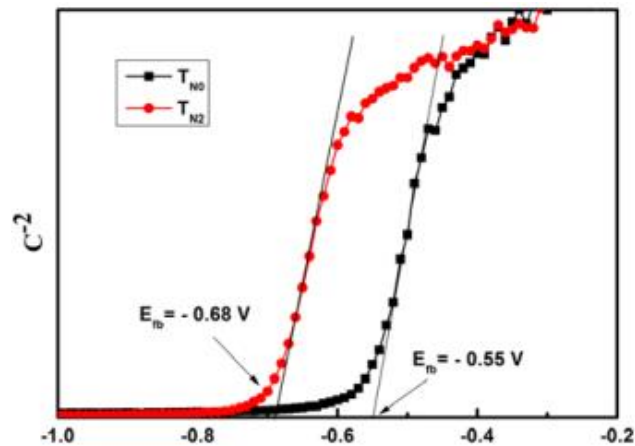
$$C_{sc}^{-2} = \left( \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_d} \right) \left( U - U_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (6)$$

Où  $C_{sc}$ : capacité de la charge d'espace,  $N_d$ : densité des atomes donneurs ou la concentration des porteurs de charges,  $\epsilon$ : constante diélectrique de  $TiO_2$  avec  $\epsilon = (38, 50 \text{ ou } 100)$  pour le  $TiO_2$  (amorphe, anatase ou rutile) respectivement,  $k$  constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ),  $\epsilon_0$ : valeur de la permittivité de vide  $= 8,85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ ,  $e$ : charge de l'électron ( $e^- = 1,602 \times 10^{-19} \text{ cb}$ ),  $U$ : potentiel appliquée,  $U_{fb}$ : potentiel des bandes plates et  $KT/e = 25 \text{ mV}$  à la température ambiante.

Le tracé de  $C^{-2}$  en fonction du potentiel appliquée  $U$  conduit à la droite de Mott-Schottky (MS), une droite de pente positive caractérise un semi-conducteur de *type N* et une pente négative pour un semi-conducteur de *type P*. Expérimentalement, à l'aide de calcul de la pente de droite MS permettra de déterminer la concentration du dopant  $N_d$ , c'est-à-dire les porteurs majoritaires du matériau suivant l'équation (7). L'extrapolation à  $C_{sc}^{-2} = 0$  nous permet de déterminer le potentiel des bandes plates  $U_{fb}$ .

$$N_d = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 s} \quad (7)$$

Où  $s$  est la valeur de la pente positive de chaque droite de MS. La figure II.11 représente un exemple de la variation de l'inverse du carré de la capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte en fonction du potentiel appliqué [14]. Il s'agit d'un semi-conducteur de *type N*.



**Figure II.11.** Diagrammes de Mott-Schottky d'une électrode semi-conductrice *type N* [14].

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté les conditions expérimentales utilisées lors de la synthèse des NTs de TiO<sub>2</sub> et d'oxydes mixtes nanotubulaires par la technique d'anodisation potentiostatique. De plus, les méthodes et techniques de caractérisation employées ont été décrites.

## VI. Références chapitre II

- [1] Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K., et Grimes, C. A., The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Journal of materials research*, 20(1), 230-236. (2005).
- [2] Song, J., Zhang, X., Zhou, C., Lan, Y., Pang, Q., et Zhou, L., Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes sensitized with CdS quantum dots using a one-step method. *Journal of Electronic Materials*, 44(1), 22-27. (2015).
- [3] Mortier, E., Jager, S., Gerdolle, D., et Dahoun, A., La microscopie électronique à balayage environnementale: application à l'observation des tissus dentaires minéralisés. *Actualités Odonto-Stomatologiques*, (255), 221-229. (2011).
- [4] Kociak, M., Introduction à la microscopie électronique. In *Collection de la Société Française de la Neutronique*. *EDP Sciences*, (8), 61-74. (2007).

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches nanotubulaires**

---

- [5] Michel, D., Faudot, F., Gaffet, E., et Mazerolles, L., Oxydes céramiques élaborés par voie mécano-chimique. *Revue de Métallurgie*, 90(2), 219-226. (1993).
- [6] Accary, A., La science des matériaux-Possibilités et avenir. *Matériaux & Techniques*, 64(1-2), 37-40. (1976).
- [7] Frédéric, S., Jean, L. et Jean-Marc, C., La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, *CHIMIE NOUVELLE*, N° 116 - octobre (2014).
- [8] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., et Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69–96. (1995).
- [9] Mane, R. S., Lee, W. J., Pathan, H. M., et Han, S. H., Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/ZnO thin films: fabrication and application to dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B* 109, 24254–24259. (2005).
- [10] Joho, F., Rykart, B., Blome, A., Novák, P., Wilhelm, H. et Spahr, M. E., Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 97-8, 78–82. (2001).
- [11] Sánchez, M., Gregori, J., Alonso, C., García-Jareño, J. J., Takenouti, H., et Vicente, F., Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. *Electrochimica Acta*, 52(27), 7634-7641. (2007).
- [12] Yang, Y., Liao, S., Shi, W., Wu, Y., Zhang, R., et Leng, S., Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> (B) nanorods as high-performance anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 7(18), 10885-10890. (2017).
- [13] Acevedo-Peña, P., Carrera-Crespo, J. E., González, F., et González, I., Effect of heat treatment on the crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays. *Electrochimica Acta*, 140, 564-571. (2014).
- [14] Xiang, P., Li, X., Wang, H., Liu, G., Shu, T., Zhou, Z., Ku, Z., Rong, Y., Xu, M., Liu, L., Hu, M., Yang, Y., Chen, W., Liu, T., Zhang, M. et Han, H., Mesoporous nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> sphere applied for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell. *Nanoscale research letters*, 6(1), 606. (2011).

**Chapitre III :**

**Résultats et interprétations**

---

# **CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX**

## **Sommaire**

<i>CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX</i> .....	78
<i>INTRODUCTION</i> .....	78
<i>I. ELABORATION DE TiO<sub>2</sub> NTS À PARTIR DE L'ANODISATION DE LA FEUILLE DE TITANE</i> .....	79
<i>II. ELABORATION D'OXYDES MIXTES NANOTUBULAIRES À PARTIR DE L'ANODISATION D'ALLIAGE DE TITANE Ti-6Al-4V109</i> .....	
<i>III. PERFORMANCE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA CELLULE À DEUX ÉLECTRODES « TYPE SWAGELOCK »</i> .....	116
<i>IV. DOPAGE DES NANOTUBES DE TiO<sub>2</sub></i> .....	121
<i>V. CONCLUSION</i> .....	124
<i>VI. RÉFÉRENCES CHAPITRE III</i> .....	125

## **Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats des travaux expérimentaux réalisés sur la synthèse des couches de TiO<sub>2</sub> et d'oxydes mixtes nanotubulaires ainsi que les performances électrochimiques de l'électrode négative nanostructurée utilisée dans les cellules à deux électrodes types Swagelock. Dans un premier temps, l'optimisation des paramètres d'anodisation (tension et temps d'anodisation, teneur en H<sub>2</sub>O et type d'électrolyte) sur la formation des TiO<sub>2</sub> NTS ainsi que les propriétés physico-chimiques sont décrites. Ensuite, on s'intéresse au développement des oxydes mixtes nanotubulaires sur l'alliage Ti-6Al-4V (TA6V). L'influence des paramètres de synthèse notamment la teneur en eau (H<sub>2</sub>O), sur la composition, la morphologie, la structure et les propriétés optiques sont étudiés. Enfin, l'étude de matériau nanotubulaire développé sur l'alliage TA6V comme électrode négative dans la micro-batterie au lithium. L'objectif est de mettre en évidence les mécanismes d'oxydo-réduction intervenante lors du cyclage, c'est-à-dire lors de l'intercalation et désintercalation du lithium afin de comprendre les différences de comportement électrochimiques (performance électrochimique) des différents oxydes obtenus.

### I. Elaboration de TiO<sub>2</sub> NTs à partir de l'anodisation de la feuille de titane

L'oxydation anodique (anodisation électrochimique) est un moyen simple et efficace pour former des réseaux poreux et tubulaires de TiO<sub>2</sub> hautement ordonnés à l'ordre nanométrique. De plus, les paramètres géométriques des NTs tels que le diamètre, épaisseur et longueur de nanotube peuvent être contrôlée par variation des paramètres d'anodisation. Dans la présente partie, on examine l'influence des différentes conditions d'anodisation sur le mécanisme, la morphologie et les propriétés de TiO<sub>2</sub> NTs.

#### I.1. Influence de la tension d'anodisation

##### I.1.1. Caractérisation morphologique

Une large gamme de géométrie de tube peut être fabriquée en contrôlant la tension appliquée dans le procédé d'anodisation du titane. La figure III.1 présente les micrographies MEB surfaciques et transversales obtenues sur les échantillons de Ti anodisés dans le fluorure d'EG durant 3 h à : 20 (a), 40 (b) et 60V (c) respectivement. On peut constater, à partir des vues de dessus des images MEB que la morphologie des NTs en diamètre, épaisseur et longueur de nanotube peut être contrôlée par variation de la tension d'anodisation. En effet, plus est élevé la tension d'anodisation, plus est large le diamètre des tubes (c'est-à-dire, important est l'épaisseur des parois des tubes) et plus long est le tube. De plus, une morphologie non homogène des NTs a été observée à 20 V avec la présence d'ondulations le long des parois des tubes comme montré sur l'image MEB III.1 (a et a<sub>1</sub>). En outre, une structure moins ordonnée est obtenue à 40 V avec une augmentation de diamètre des tubes présenté à la Fig III.1 (b et b<sub>1</sub>). Une structure nanotubulaires parfaite, ordonnée et régulière avec des parois des tubes lisses a été obtenue à une tension d'anodisation de 60 V, confirmée par l'image MEB présentée à la Fig III.1 (c et c<sub>1</sub>). Il est aussi clair à partir de ces images que les tubes sont ouverts en haut et fermés au bas.

Afin d'évaluer l'influence de la tension d'anodisation sur les paramètres morphologiques de TiO<sub>2</sub> NTs, un modèle géométrique de la surface (vue de dessus) des NTs a été développé par Kontos et al [1] illustré à la figure III.2. Ce modèle propose un réseau hexagonal de nanotubes uniformes, réguliers, autrement dit un réseau de tubes identiques et équidistants a été considérés.

## Chapitre III : Résultats expérimentaux

Les valeurs moyennes des paramètres géométriques de TiO<sub>2</sub> NTs obtenus sous l'influence de la tension d'anodisation sont déterminés à partir des analyses MEB (surfiques et transversales) : le diamètre intérieur ( $D_i$ ) et le diamètre extérieur ( $D_e$ ), l'épaisseur des parois ( $w$ ), l'espace entre les nanotubes ( $x$ ) et la longueur ( $L$ ), sont regroupés dans le tableau III.1. Ces paramètres ont été calculés sur la base des considérations purement géométriques, les différents paramètres géométriques des NTs peuvent être estimés comme suite [1] :

- La fraction du solide semi conducteur, couvrant la surface de TiO<sub>2</sub> ( $\varphi$ ), est donnée par la relation suivante :

$$\varphi = \frac{2\pi w(w + D_i)}{\sqrt{3}(D_i + 2w + x)^2} \quad (1)$$

- La périodicité ( $p$ ) qui renseigne sur le niveau de performance des TiO<sub>2</sub> NTs est donnée par la relation :

$$p = D_i + 2w + x \quad (2)$$

- La densité des pores ( $n$ ) est calculé en appliquant la formule ci-dessous, elle définit le nombre de pores occupant une surface de 1 cm<sup>2</sup>.

$$n = \frac{10^{14}}{\sqrt{3}D_e^2} \quad (3)$$

- En simulant un nanotube à un cylindre creux, d'une épaisseur  $w$ , la surface spécifique totale d'un tube ( $A_i$ ) peut être calculée à partir de l'expression suivante : La surface totale développée par un nanotube,  $A_i$  (en cm<sup>2</sup>), a été estimée dans le présent travail à :

$$A_i = 2\pi(D_e^2 - D_i^2) + 2\pi L(D_e + D_i) \quad (4)$$

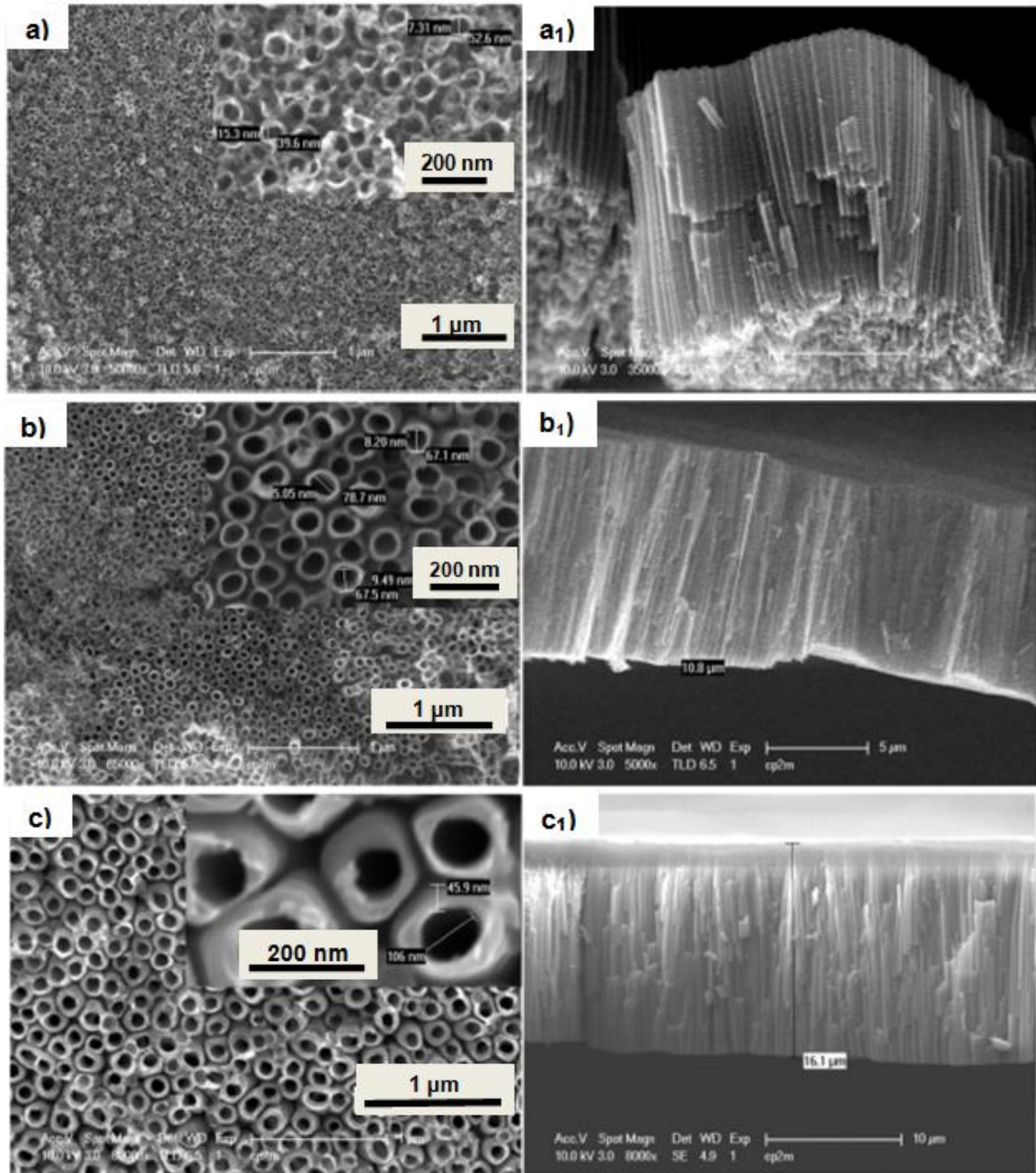
Où le premier terme de l'équation représente l'aire des deux anneaux du tube, alors que le deuxième terme indique les aires des surfaces transversales interne et externe du tube. Pour calculer la surface spécifique totale ( $A_s$ ) on peut utiliser l'expression :

$$A_s = A_i * t \quad (5)$$

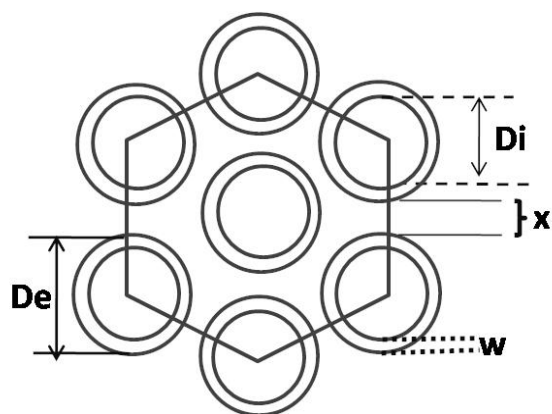
Où  $t$  est le nombre de tubes présents sur une surface de 1cm<sup>2</sup>.

- On peut encore évoquer la notion de rapport d'aspect (R) suivant la relation :

$$R = \frac{L}{D_e} \quad (6)$$

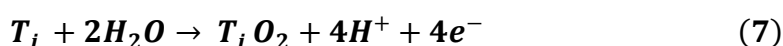


**Figure III .1.** Images MEB de  $\text{TiO}_2$  NTs (vue de dessus et coupe transversale) formées par anodisation de Ti pendant 3h à: 20 V (a et a<sub>1</sub>), 40 V (b et b<sub>1</sub>) et 60 V (c et c<sub>1</sub>) respectivement.



**Figure III .2.** Modèle géométrique de la surface des nanotubes.

Les résultats présentés dans le tableau III.1 montrent qu'en raison de l'augmentation de la tension d'anodisation de 20 à 60 V, les diamètres des nanotubes augmentent de 39 à 106 nm avec diminution de l'écart entre les tubes (x). Cette augmentation est due à l'application d'un champ électrique intense qui conduit à une gravure élevée de surface [2]. Les résultats présentés indiquent également que les longueurs des NTs varient avec l'augmentation de la tension d'anodisation lorsqu'on passe de 20 à 60V (de 2 à 16.1  $\mu\text{m}$ ), s'explique par l'amélioration des taux d'oxydation et de dissolution de la couche d'oxyde suivant les réactions 7 et 8 respectivement [3]. À l'aide des données du tableau 1, les variations de diamètre et de longueur des NTs par rapport aux variations de tension sont tracées respectivement et présenter à la figures III.3. Selon la Fig III.3, on peut voir que les diamètres et les longueurs des NTs dépendent quasi linéairement de la tension appliquée.



**Tableau III.1.** Paramètres géométriques de  $TiO_2$  NTs à différents tensions d'anodisations.

Voltage (V)	Di (nm)	De (nm)	L ( $\mu\text{m}$ )	w (nm)	x (nm)	$\varphi$ (%)	P	R
20	39 - 52	69 - 75	02	08 - 15	16 - 33	27	71 - 115	26 - 28
40	67 - 79	87 - 117	10,8	10 - 19	14 - 21	27 - 35	101 - 138	92 - 124
60	83 - 106	167 - 198	16,1	42 - 46	09 - 19	53 - 61	176 - 217	81 - 96

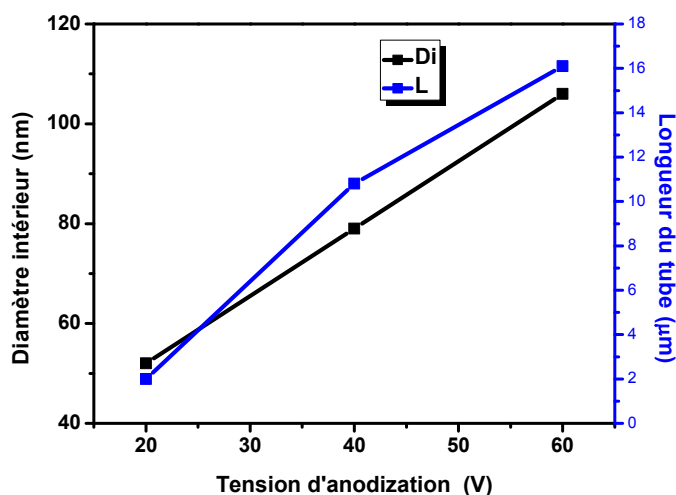
## Chapitre III : Résultats expérimentaux

Bauer et al [4] ont rapportés que les diamètres des NTs sont compris entre 15 et 120 nm pour une anodisation dans un électrolyte contenant 1 mol/L  $H_3PO_4$  + 0,3 wt% HF à des tensions comprises entre 1 et 25 V. Cela a été démontré aussi par Gong et al. [5] en utilisant un électrolyte aqueux contenant 0,5 wt% HF pour des tensions compris entre 3 à 20 V, entraîne une augmentation des diamètres de 15 à 30 nm. En outre, Macak et al. [6] ont signalés une augmentation du diamètre des NTs de 20 nm jusqu'à 300 nm pour des tensions d'anodisation de 2 V jusqu'à 40 V respectivement dans un mélange eau/glycérol +0,27 mol.L<sup>-1</sup>  $NH_4F$ . Ces études ont montré que le diamètre des NTs est lié à la tension appliquée V suivant l'expression (9)

$$d [nm] = k * V \quad (9)$$

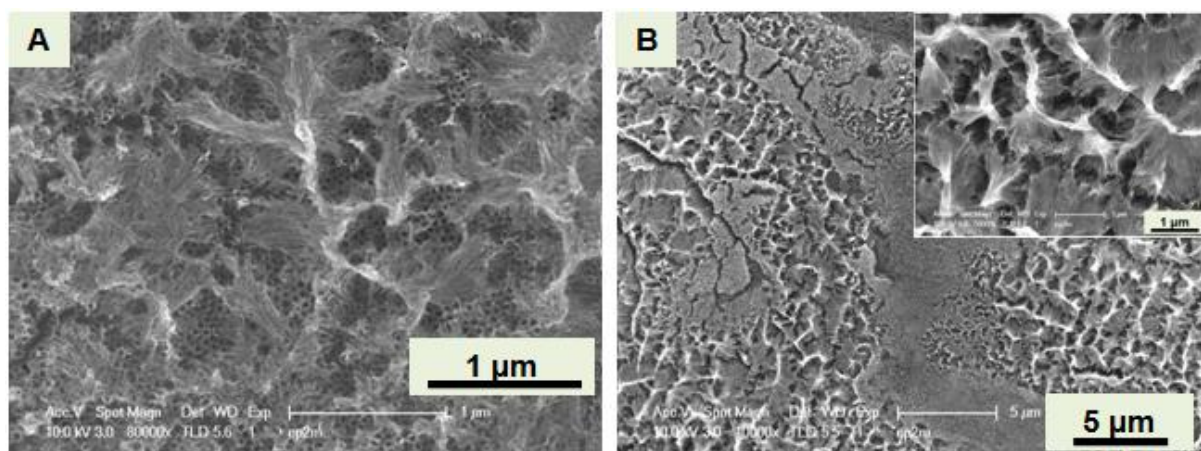
Où  $k = 2 * f_g$ , avec  $f_g$  est le coefficient de croissance des couches d'oxydes anodiques situées généralement entre 2 et 2,5 nm/V pour le  $TiO_2$  [7].

En ce qui concerne la fraction du solide couvrant la surface de  $TiO_2$ , elle est proportionnelle au potentiel d'anodisation allant de 27 à 61% pour un potentiel de 20 à 60 V respectivement. Par ailleurs, la plus grande périodicité est obtenue pour les NTs synthétisés à un potentiel d'anodisation de 60V. Alors que le plus faible rapport d'aspect et périodicité des pores sont obtenus pour les NTs formés à 20V.



**Figure III .3.** Variation de diamètres intérieurs et longueurs des NTs formées à différentes tensions d'anodisation.

L'examen morphologique des structures nanotubulaires obtenues montre l'influence de la tension d'anodisation et l'introduction d'électrolyse fluorure d'EG conduit au différents cinétique de croissance des NTs et donc sur leurs morphologies. Le taux de diffusion des espèces (leurs cinétiques) présentent dans l'électrolyte tel que  $F^-$  et  $[TiF_6]^{2-}$  est proportionnel à la tension d'anodisation. Aux faibles tensions d'anodisation (20 V), la faible diffusion des ions fluorure à travers la couche poreuse entraîne une répartition non homogène le long des parois du tube. Ce phénomène entraîne l'apparition des défauts mécaniques le long des parois des tubes minces formés, garantissant l'existence de sites de gravure conduisant à la formation du complexe de fluorure  $[TiF_6]^{2-}$ . Ce complexe améliore l'attaque électrochimique et des fissures apparaissent, donnant lieu à une division verticale « vertical splitting » du tube, ce qui entraîne la flexion et l'effondrement de  $TiO_2$  NTs conduisant à un aspect nanograss comme on peut le voir sur la figure III.4. Le même mécanisme de formation de nanograss est proposé par Lim al.[8], Naduvath et al.[9], Wu et al.[10] et Wang et al.[11] et où la couche de nanograss pourrait être produite en optimisant le contenu de la solution électrolytique et le temps d'anodisation.



**Figure III .4.** Images MEB des nanograss formés sur la surface des NTs à : 20 V (A) et 40 V (B).

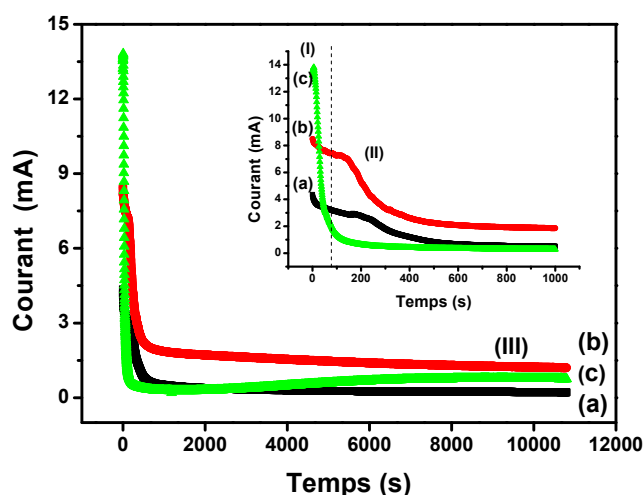
Sous anodisation potentiostatique rapide (60 V), la morphologie de  $TiO_2$  NTs a été nettement améliorée et les nanograss ont été éliminés de manière très significative (Fig III.1c). Cela s'explique par le potentiel élevé qui s'oppose à la viscosité élevée des solutions organiques (l'EG a une viscosité de 16,1 cP [12]) et favorise la diffusion des espèces présentes dans la solution empêchent la formation des fissures.

### I.1.2. Mesure Chronoampérométrie (CA)

Pour un électrolyte donné, la tension d'anodisation est le paramètre clé qui influe beaucoup plus sur la morphologie résultante [4]. La figure III.5 montre l'évolution du courant en fonction du temps (courbes chronoampérométrie) durant le processus d'anodisation du Ti à différents potentiel d'anodisation (20, 40 et 60 V). La formation de TiO<sub>2</sub> NTs dans un électrolyte fluorure est gouvernée par la compétition entre la formation anodique de l'oxyde (TiO<sub>2</sub>) et sa dissolution chimique sous forme des complexes solubles de fluorure de titane [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> [13], selon les réactions (7) et (8) mentionnée précédemment.

Une telle caractérisation peut renseigner sur les différentes étapes de formation de la structure nanotubulaire. Au cours de la première étape, une chute de courant est observée. Elle est due à la formation de TiO<sub>2</sub> sur le substrat de titane (I). Dans la deuxième étape (voir le zoom dans la Fig III.5), le courant augmente légèrement pendant un court laps de temps dû à la création locale de quelques pores aléatoires sur le TiO<sub>2</sub> sous l'impact de complexe [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (II). Enfin et après un certain temps, le courant atteint ces valeurs stationnaires, plusieurs pores sont créés et seront développés pour former des tubes ordonnées dans la situation où les pores partagent équitablement le courant disponible (III).

La figure III.5 montre que les trois échantillons ont la même allure de courbe courant-temps et que le courant à 60 V est beaucoup plus élevé (14 mA), caractérisé par une chute brutale permettant la croissance horizontale des pores. Il est clair aussi, que le temps correspondant à la phase (II) diminue avec l'augmentation de la tension d'anodisation. Il est particulièrement élevé à 20V à cause de la faible vitesse de formation des pores à cette tension.

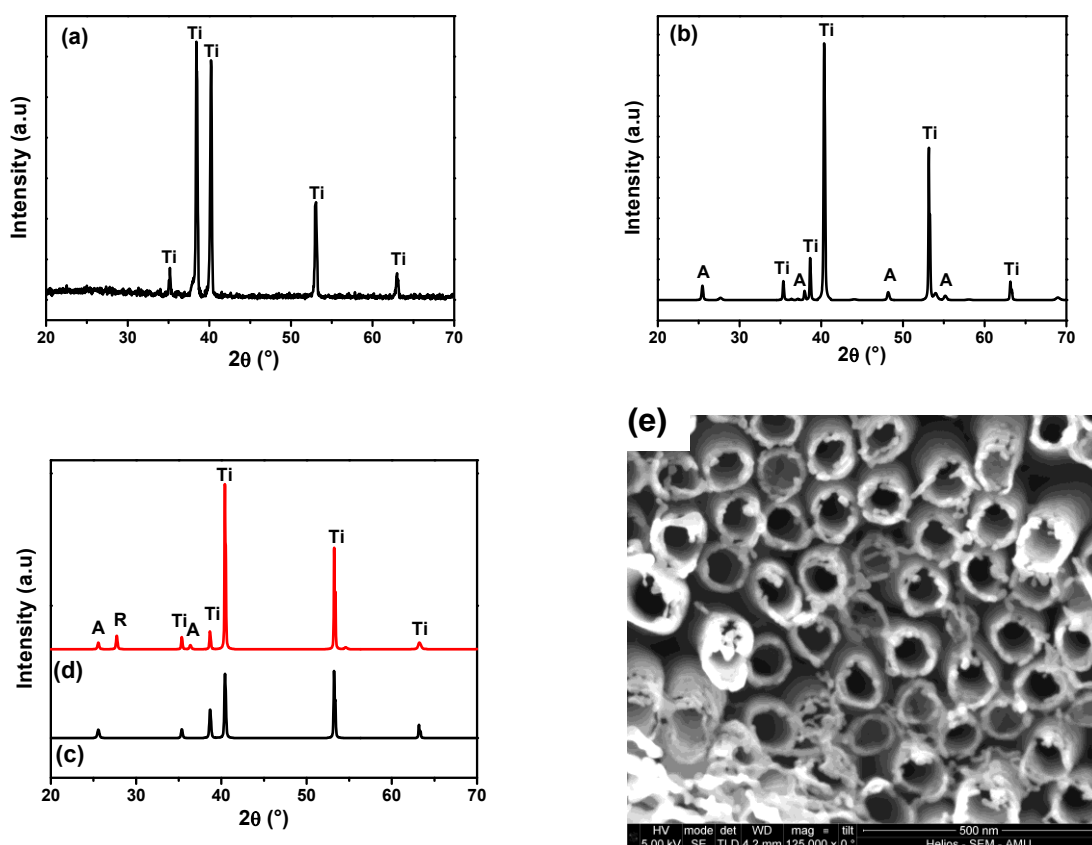


**Figure III .5.** Profils chronoampérométrique (CA) des échantillons anodisés dans le fluorure d'EG pendant 3 h à : (a) 20 V, (b) 40 V et (c) 60 V (zoom de l'évolution de CA dans la deuxième région).

### I.1.3. Caractérisation structurale

La figure III.6 présente les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) pour les échantillons de Ti anodisés à différents potentiel et recuits à 500°C pendant 3 h. Le diagramme DRX des NTs non recuits illustré à la Fig III.6a ne révèle que la présence de pics correspondant à la phase hexagonale de-titane, ce qui signifie que le TiO<sub>2</sub> NTs obtenu est amorphe d'où, le traitement thermique est nécessaire pour la cristallisation de NTs. Les échantillons ont été recuits à 500 ° C pendant 3 h afin d'avoir la structure cristallographique anatase.

La structure anatase a été identifiée comme étant la variété la plus efficace parmi toutes les formes cristallines de TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile et la brookite). Ceci est principalement attribué à la largeur de la bande interdite le rendant optiquement actif à différentes énergies de rayonnement et permettant une amélioration de la mobilité des charges créées dans le semi-conducteur sous l'impact des photons absorbés. De telles propriétés rendent le TiO<sub>2</sub>-anatase utile pour diverses applications, telles que les cellules solaires à colorant, les photocatalyses et les batteries au lithium qui fait l'objet de notre étude [14,15].



**Figure III .6.** Diagramme DRX du film anodisé (non recuit) (a). Diagrammes DRX des échantillons recuit à 500°C pendant 3h et synthétisés à: 40 V (b), 20 V (c) et 60 V (d). " A " est anatase, " R " est rutile. «Ti» est le substrat de titane. Image MEB de TiO<sub>2</sub> NTs formés à 60 V et recuit à 500°C pendant 3h.

La figure III.6 (b-d) montre les diagrammes DRX des films synthétisés à différentes tensions et traités thermiquement. Comparé à la structure amorphe obtenue juste après anodisation (Fig. III.6a), les films sont principalement cristallisés en phase anatase suivant les pics de diffraction à  $2\theta = 25,55^\circ$ ,  $36,34^\circ$ ,  $37,94^\circ$ ,  $48,16^\circ$  et  $55,21^\circ$ , qui peuvent être indexés selon les plans (101), (103), (004), (200) et (211), respectivement (JCPDS n° 00-021-1272). Ce résultat est en accord avec l'étude de Wu et al.[10] où la phase anatase est obtenue pour différents types de TiO<sub>2</sub> nano-fils synthétisés par anodisation dans l'EG contenant 0,2 wt% HF et 0,3 wt% H<sub>2</sub>O à 100 V pendant 3 h.

En augmentant la tension d'anodisation à 60 V (Fig III 6d), la phase rutile commence à apparaître suivant le pic de diffraction ( $2\theta = 27,71^\circ$ ) relative au plan cristalline (110) (JCPDS n° 00-021-1276). Ce comportement pourrait être dû au faite que la morphologie de TiO<sub>2</sub> NTs a été nettement améliorée et les parois des tubes sont épaisses ce qui est confirmé par l'image

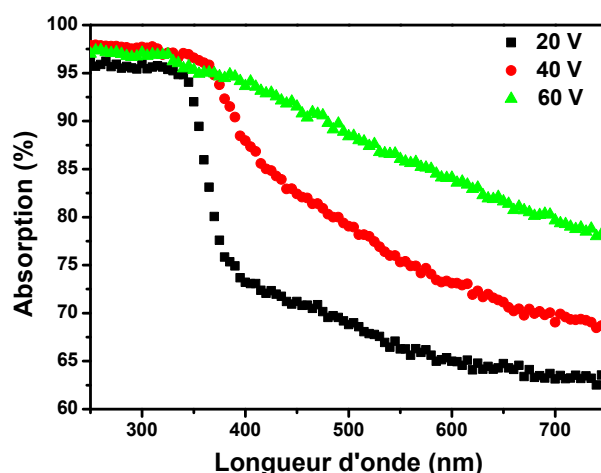
MEB présenté dans la Fig.III.1c. De plus, le début de la réorientation de la liaison Ti – O dans les parois épaisses des tubes peut entraîner l'apparition d'un pic rutile de faible intensité comparé aux pics anatase, ce qui indique que la phase anatase est relativement prédominante. Varghese et al.[16] ont signalés l'apparition de la phase rutile pour le TiO<sub>2</sub> NTs synthétisé dans 0.5% HF à 20 V pendant 45 min et recuit à 430°C pendant 3h. En outre, de nombreuses études expliquent l'apparition de la phase rutile par la croissance d'une nouvelle couche d'oxyde (TiO<sub>2</sub>) le long des parois des tubes suite à l'oxydation de la feuille de Ti [17,18].

La figure III.6e présente une image MEB de TiO<sub>2</sub> NTs anodisés à 60 V et recuit à 500° C pendant 3 h. Il est à noter qu'il n'y a pas eu de changements morphologiques significatifs après le traitement thermique alors que la structure cristalline a clairement changé. On constate seulement une légère diminution des paramètres morphologiques beaucoup plus les parois des tubes. En effet, Varghese et al. [16] ont rapportés que l'architecture des NTs est stable jusqu'à 580°C. En fait, même après 3h de recuit à cette température, les auteurs ont déclarés qu'aucun changement perceptible n'avait été observé ni dans le diamètre, ni dans l'épaisseur des parois des tubes.

### I.1.4. Caractérisation optique

La figure III.7 montre les spectres d'absorption de TiO<sub>2</sub> NTs anodisé à différents tension et recuits à 500°C pendant 3 h. les films présentent la même tendance d'absorption et enregistrent une forte absorption entre 250 et 360 nm correspondent à la transition de l'électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) avec création de deux espèces très réactives, un électron au niveau de la BC et un trou dans le BV [19].

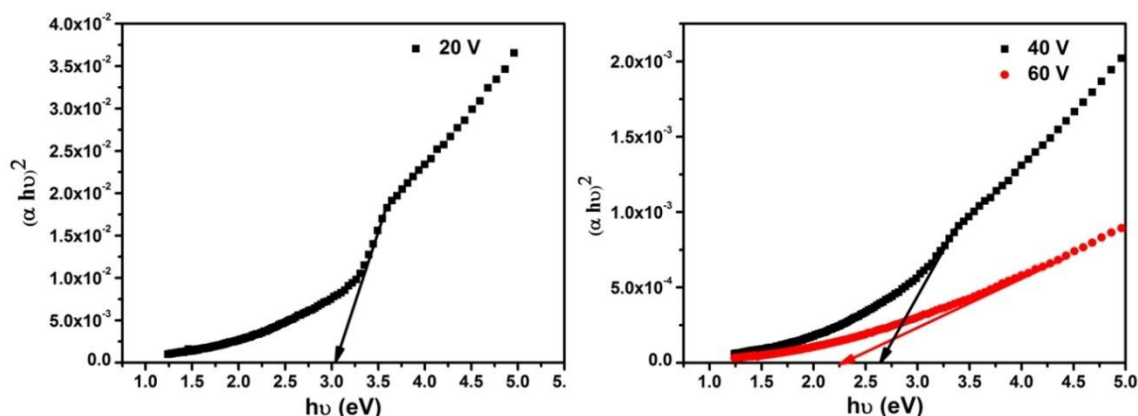
Les bords d'absorption UV d'échantillons anodisés à 20, 40 et 60 V se situant autour de 355, 370 et 400 nm, respectivement ce qui est proche du bord d'absorption de TiO<sub>2</sub> anatase. En augmentant la tension d'anodisation, la bande d'absorption s'étend dans la région visible cela s'explique par l'amélioration de la morphologie et l'augmentation de la surface active ainsi que l'apparition de la phase rutile dans le diagramme DRX (Fig III.6d). Dans le même contexte, Wu et al.[10] ont constaté une forte absorption de la lumière dans le domaine visible de TiO<sub>2</sub> nano-fils et irréguliers nano-fils synthétisés dans le fluorure d' EG. Les auteurs ont expliqués ce comportement par une élimination incomplète de l'électrolyte, mener des impuretés de carbone à la surface des films au cours du processus de recuit.



**Figure III .7.** Spectres d'absorption UV–visible de  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisés à différents potentiels et recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 h.

La figure III.8 montre les variations de  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport à l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour les films synthétisés à différents tension et recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 h. L'extrapolation de la droite à l'absorption zéro donne la valeur de la bande interdite d'environ 3,04 eV, 2,63 eV et 2,25 eV pour les films synthétisés à 20, 40 et 60 V, respectivement. Cela pourrait être dû à l'augmentation de la surface spécifique avec la formation des nanograss dans certaines zones pour les films préparés à 20 V et 40 V.

Cependant, en termes de nanograss, la grande surface supplémentaire offre de nouveaux sites de piégeage de la lumière susceptibles d'améliorer les performances optiques. De plus, nous suggérons ce comportement à la présence des défauts produisant des états supplémentaires au niveau de la bande interdite près de BC ou de BV. Ces défauts de matériau peuvent être des lacunes d'oxygène et/ou des interstitiels en titane, modifiant ainsi les propriétés électriques et optiques du matériau.

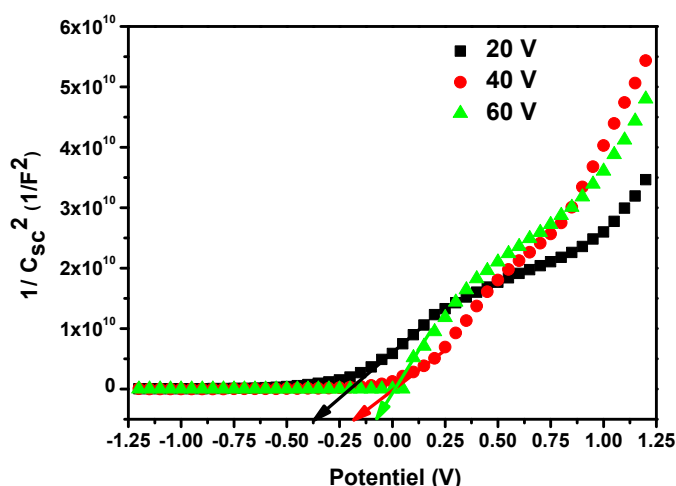


**Figure III .8.** Variation de  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisés à différentes tensions d'anodisation.

Par ailleurs, la différence de cristallisation entre les films de  $\text{TiO}_2$  NTs et l'existence des nanograss à 20 et 40 V peuvent entraîner un degré de distorsion élevé du réseau nanotubulaire par rapport aux films sans nanograss (à 60 V). Sun et al.[20] ont développés des nanostructures de  $\text{TiO}_2$  à partir de nanorodes (NROD) aux nanorubans (NRIB), puis aux nanofils (NW) par un traitement hydrothermal avec l'addition d'un surfactant. Les valeurs de gap étant d'environ 3.0, 3.07 et 3.25 eV pour les NROD, les NRIB et les NW respectivement, cela est attribué à l'effet de taille quantique et à la différence des énergies de Fermi.

### I.1.5. Caractérisation électronique

La couche de  $\text{TiO}_2$  NTs obtenue après anodisation présente une structure amorphe, pour mettre un aspect semi-conducteur éventuel sur ces couches, on peut étudier la variation de la capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte en fonction du potentiel d'électrode représenté par le profil Mott-Schottky (MS). La figure III.9 illustre les tracés MS de  $\text{TiO}_2$  NTs préparés à différentes tension d'anodisation. Il est à noter que quel que soit la tension d'anodisation, des comportements similaires sont obtenus avec différentes amplitudes et pentes. Les pentes sont positives mettant en évidence un comportement semi-conducteur *type n*. Le tableau III.2 résume les propriétés électroniques des films nanostructurés de  $\text{TiO}_2$  amorphes.



**Figure III .9.** Tracés MS de TiO<sub>2</sub> NTs préparés à différentes tensions d'anodisation.

Les résultats obtenus montrent que la densité des donneurs ( $N_d$ ) augmente avec l'augmentation de la tension d'anodisation jusqu'à 40 V. En effet, les valeurs de  $N_d$  étant d'environ  $1,14 \times 10^{21}$  et  $2,15 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour les films préparés à 20 et 40 V respectivement, tandis qu'une légère diminution est obtenue pour le film préparé à 60 V dont la concentration des donneurs est égale à  $1,65 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Ce résultat est associé à la structure amorphe désordonnée qui présente des défauts sous forme des lacunes d'oxygène ou d'ions interstitiels de titane fournissant ainsi des niveaux d'énergie donneurs d'où la modification de la conductivité de matériau. De plus, l'existence d'une couche de « nanograin » pour les films synthétisés à 20 et 40 V fournit des niveaux d'énergie supplémentaires améliorant le transport de charge le long de réseau nanotubulaire.

Les profils MS illustrent ainsi l'existence d'une seconde partie linéaire qui s'étale sur une large plage de potentiel, expliquée par l'ionisation d'états plus profonds dans les films de TiO<sub>2</sub> NTs. Cependant, les défauts profonds peuvent libérer des porteurs de charge par excitation thermique. Par ailleurs, la diminution de  $N_d$  à 60 V indique une diminution des défauts présents dans le matériau par l'amélioration considérable de la morphologie des NTs.

Acevedo-Peña et al.[21] ont révélés l'effet de la tension et du temps d'anodisation sur les propriétés semi-conductrices de TiO<sub>2</sub> NTs. Différentes dépendances ont été obtenues, illustrent une variété des défauts formés dans le réseau de TiO<sub>2</sub> au cours du processus

d'anodisation. De plus, Roy et al.[22] ont décrit une amélioration de l'insertion des ions fluores dans le film de TiO<sub>2</sub> en augmentant la tension d'anodisation.

Le potentiel de bande plate ( $U_{fb}$ ) peut également être calculé à partir des tracés MS. Ce potentiel est défini par la tension qui doit être appliqué à l'interface électrode/électrolyte afin d'annuler la flexion des bandes d'énergie (barrière de Schottky) et d'aligner les niveaux de Fermi, c'est-à-dire le potentiel pour laquelle aucune différence de potentiel ne s'établie entre l'électrode de travail et la solution (aucun transfert de charge). De plus, l' $U_{fb}$  est lié au potentiel externe ( $U$ ) de la jonction et le potentiel de la couche de charge d'espace ( $U_{sc}$ ) qui se développe à l'intérieur du SC lorsqu'il est en contact avec l'électrolyte (ou un métal) selon l'équation (10)

$$U_{sc} = U - U_{fb} \quad (10)$$

Pour une valeur donnée de  $U$ , le potentiel de  $U_{fb}$  le plus élevé et le plus négative correspond au potentiel de  $U_{sc}$  le plus élevé et le plus positif traduit par un champ électrique interne très intense permettant une meilleure séparation des charges électriques (électron– trou), réduisant ainsi le taux de recombinaison [23–25].

À partir des tracés MS,  $U_{fb}$  prend des valeurs moins négatives en augmentant la tension d'anodisation. En effet, les valeurs  $U_{fb}$  sont  $-0,38$ ,  $-0,17$  et  $-0,07$  V pour les films préparés à 20, 40 et 60 V respectivement. Ce comportement peut être attribué à un décalage du niveau de Fermi vers le bord de la BC puisqu'il s'agit d'un semi-conducteur *type n* cela conduit aussi à une faible recombinaison des porteurs pour le film préparé à 20 V. Des résultats similaires sont obtenus par d'autre étude [26].

**Tableau III.2.** Propriétés électroniques de TiO<sub>2</sub> NTs préparés à différentes tensions d'anodisation.

Tension appliquée (V)	$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )	$U_{fb}$ (V)
20	$1,14 \times 10^{21}$	- 0,38
40	$2,15 \times 10^{21}$	- 0,17
60	$1,65 \times 10^{21}$	- 0,07

### I.1.6. Caractérisation électrochimique

Afin de mieux comprendre les propriétés électrochimiques de transfert de charge à l'interface semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$  NTs) / électrolyte, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) s'est avérée être une méthode efficace pour la modélisation de l'interface.

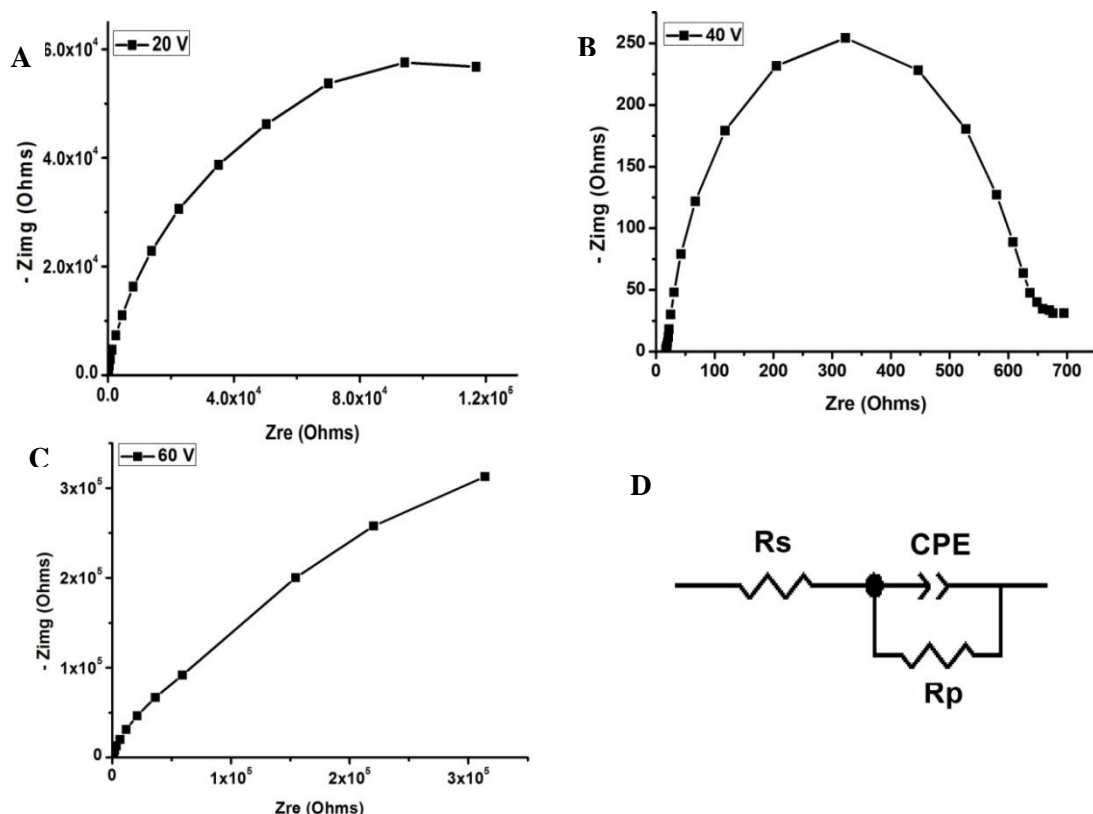
La figure III.10 (A–C) présente les diagrammes de Nyquist de  $\text{TiO}_2$  NTs anodisés dans l'EG pendant 3 h à différentes tensions d'anodisation. On peut voir que tous les films nanotubulaires expriment un comportement similaire avec une différence dans leurs amplitudes. En effet, les NTs de  $\text{TiO}_2$  amorphes montrent un demi-cercle incomplet, caractéristique d'un système capacitif présentant un comportement non idéal. Une constante de temps correspondant au film anodique a été observée par conséquent, les données SIE ont été ajustées à un circuit électrique équivalent.

Plusieurs circuits équivalents ont été essayés afin de modéliser l'interface oxyde /électrolyte pour s'adapter aux spectres d'impédances. Parmi eux, le circuit représenté sur la figure III.10D est le plus répondu et utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux. La qualité de l'ajustement a été estimée par les valeurs de chi-carré ( $\chi$ ) (*the chi-squared values* ( $\chi$ )) qui étaient de l'ordre de  $10^{-5}$ .

Le modèle de circuit équivalent (présenté à la Fig III.10D) utilisé pour l'analyse des films nanotubulaires est composé d'un circuit à une seule constante de temps correspondant au film anodique, représenté par  $R_s$  ( $R_p//Q_b$ ). Dans ce modèle,  $R_s$  représente la résistance de la solution,  $R_p$  est la résistance de polarisation (résistance de transfert de charge), tandis que  $Q_b$  représente l'élément à phase constante (CPE). L'impédance d'un CPE est donnée par l'équation (11):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (11)$$

Où  $Q$  est l'admittance d'une capacité idéale,  $\omega$  est la pulsation du signal et  $n$  est une constante empirique, comprise entre 0-1 [27-28]. En ajustant les tracés de Nyquist dans le circuit équivalent proposé, les valeurs des éléments de circuit ont été déduites et sont présentées dans le tableau III.3.



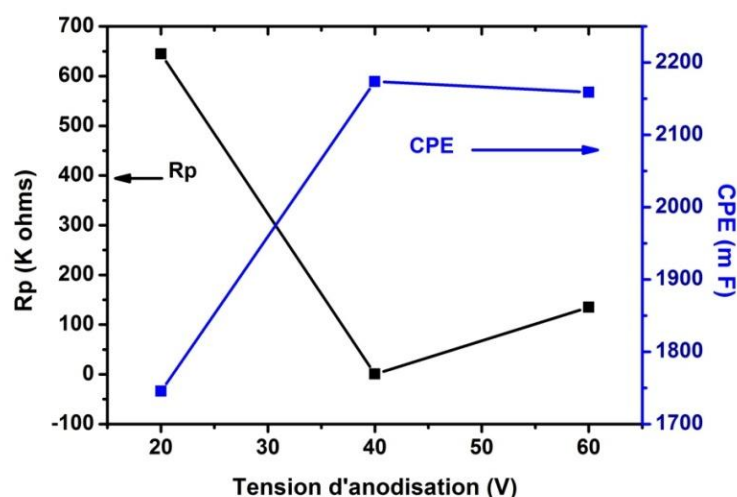
**Figure III .10.** SIE des films  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisés à différentes tensions d'anodisations.

**Tableau III.3.** Valeurs des éléments de circuit électrique équivalent.

Tension (V)	$R_s$ ( $\Omega$ )	CPE (m F)	n	$R_p$ (K $\Omega$ )
20	17,21	1 745,50	0,87	646,00
40	17,47	2 173,70	0,86	0,6414
60	17,91	2 158,90	0,83	134,77

Pour mieux visualiser  $R_p$  et l'admittance ( $Q$ ) du CPE, on a tracé  $R_p$  et  $Q$  en fonction de la tension d'anodisation (Fig III 11).  $Q$  augmente avec la tension d'anodisation, ce qui montre que l'interface devient plus capacitive autrement dit, la capacité de la double couche augmente avec la tension d'anodisation. Cela est dû au fait que les NTs sont plus longs offrent une grande surface pour l'électrolyte. Ces résultats sont en corrélation avec la formation d'un film anodique épais caractérisé par des tubes plus longs lorsque la tension d'anodisation augmente clairement confirmé par la Fig III 1c1. De plus, la résistance au transfert de charge ( $R_p$ ) diminue de 20 à 40 V, puis augmente légèrement à 60 V et vaut 134,77 K $\Omega$ .

Ces résultats correspondent aux performances électroniques obtenus (Fig III.9). On a constaté que la densité des donneurs ( $N_d$ ) augmente avec l'augmentation de la tension d'anodisation jusqu'à 40 V, puis une légère diminution est obtenue pour le film préparé à 60 V s'explique par la formation d'une couche de nanograss produit ainsi des niveaux d'énergie supplémentaires améliorant le transport de charge le long de réseau nanotubulaire. La diminution de la résistance de transfert à 60 V est due à la diminution des défauts présents dans le matériau par l'amélioration considérable de la morphologie des NTs. Par conséquent, pour améliorer les performances électrochimiques, le transport de charge optimal dépend fortement de la morphologie tubulaire.



**Figure III .11.** Variation de  $R_p$  et  $CPE$  obtenues à partir du modèle du circuit équivalent en fonction de la tension d'anodisation.

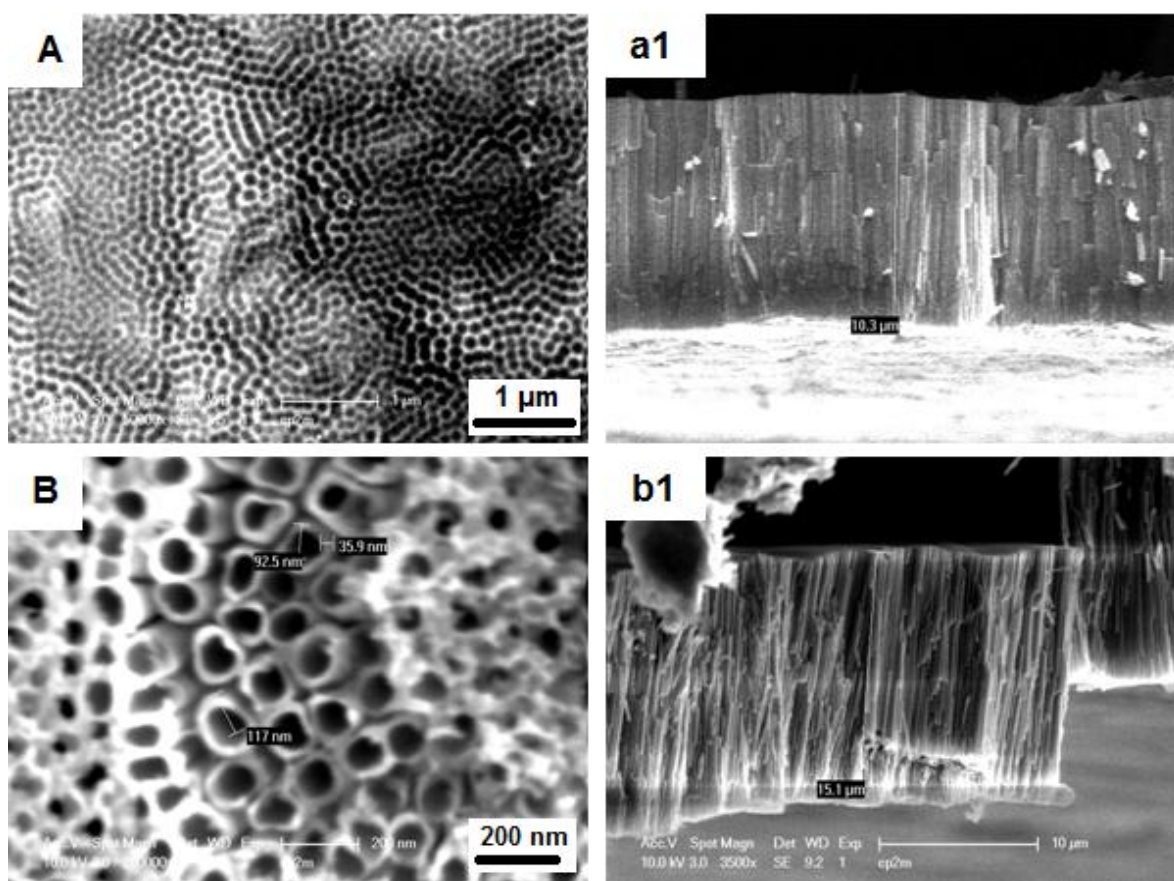
## I.2. Influence de temps d'anodisation

### I.2.1. Caractérisation morphologique

Le temps d'anodisation a également une influence sur le mécanisme de formation de  $TiO_2$  NTs. La figure III.12 présente des images MEB de  $TiO_2$  NTs développés dans le fluorure d'EG à 60 V en variant le temps d'anodisation. Il est à noter que pour 60 min d'anodisation (Fig III 12A), l'analyse morphologique obtenue met en évidence la formation d'une couche poreuse sous forme d'un nid d'abeilles le long de la surface avec un diamètre

des pores d'environ 80 nm. L'épaisseur de cette couche a été estimée à 10,3  $\mu\text{m}$  (Fig III 12.a1). A priori et selon les conditions opératoires utilisées, on peut suggérer que la formation des nanotubes réguliers nécessite des temps d'anodisation supérieurs à 60 min.

Des réseaux nanotubulaires réguliers et bien définis sont observés sur la surface de l'échantillon anodisé pendant 120 min avec un diamètre interne de 96 nm (Fig III 12.b1). La longueur des nanotubes dépend effectivement du temps d'anodisation, elle atteint 15,1  $\mu\text{m}$  de long pour un temps d'anodisation de 120 min. Par ailleurs, après 180 min d'anodisation, la morphologie nanotubulaire devient nettement plus stable. La longueur des nanotubes atteint 16,1  $\mu\text{m}$  et le diamètre extérieur moyen est de 167 nm (Fig III 1.c1).



**Figure III .12.** Images MEB surfaciques et transversales de  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisés dans le fluorure d'EG à 60V pendant: 1 h (A) et 2 h (B).

A travers les résultats obtenus, on constate que le temps d'anodisation avait un effet important sur la longueur des tubes autrement dits sur le mécanisme de croissance des tubes. Lorsque les

vitesses d'oxydation et de réduction sont égales, l'épaisseur atteint une valeur stable et reste quasiment constante avec le temps et l'équilibre thermodynamique est atteint.

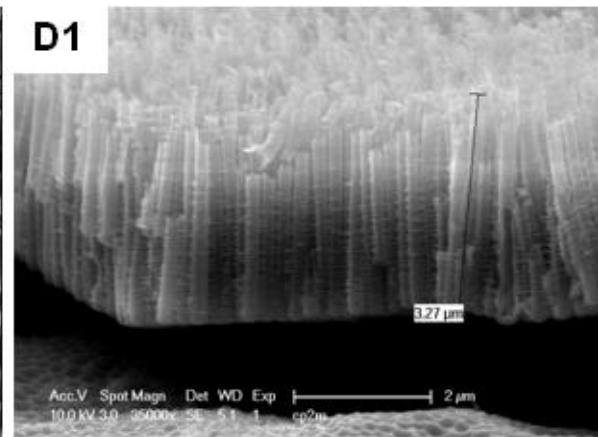
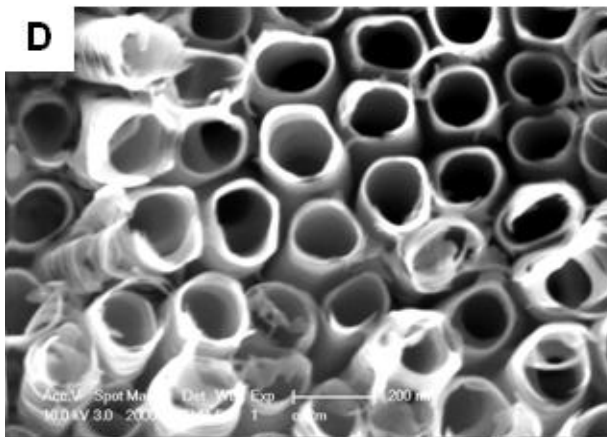
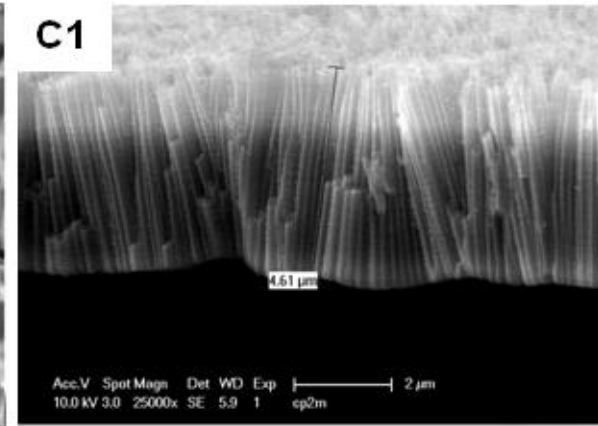
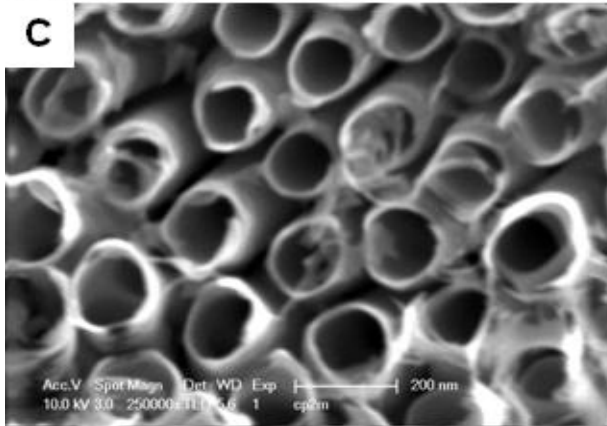
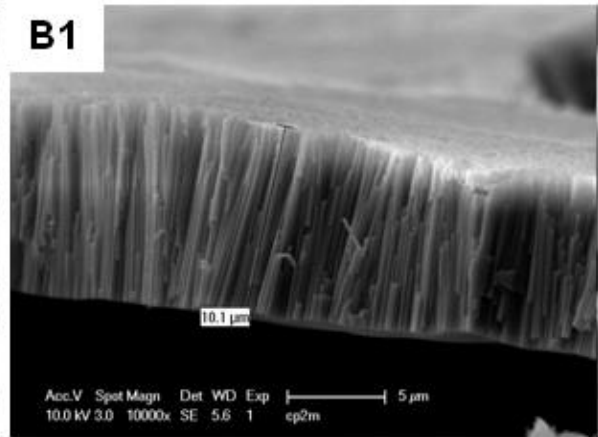
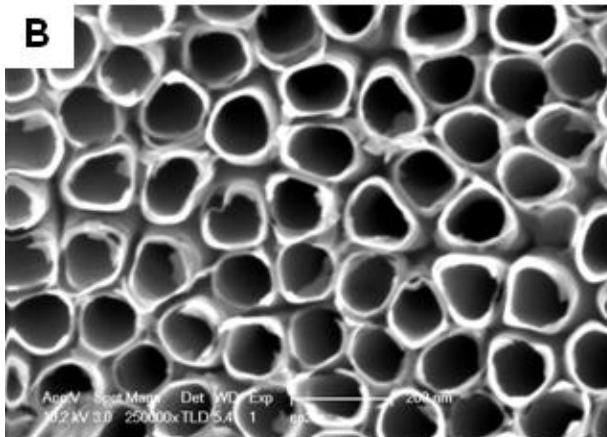
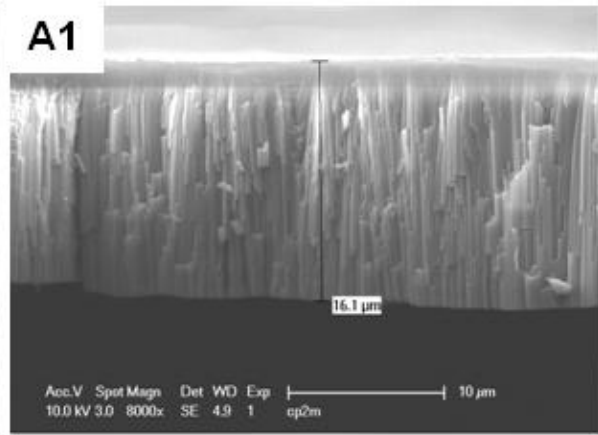
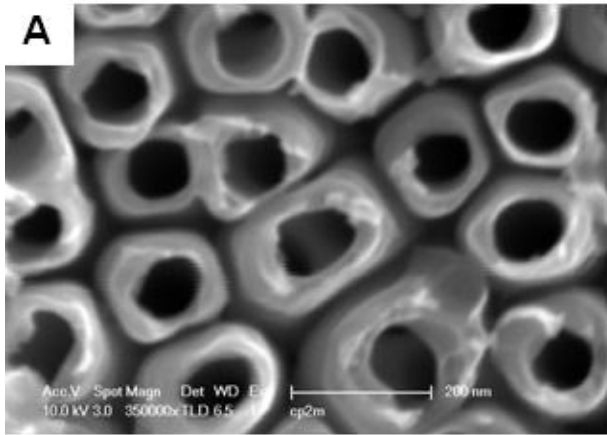
La même évolution de la longueur des tubes en fonction du temps de maintien a été obtenue par l'étude de Sun et al. [29]. Les auteurs ont montré que pour le TiO<sub>2</sub> NTs formés à 60 V dans l'EG contenant 0.25 wt% NH<sub>4</sub>F et 2 wt% H<sub>2</sub>O, la longueur des tubes augmente d'une manière exponentielle avec le temps d'anodisation pour atteindre 9.3 µm après 120 min d'anodisation. De même, Crawford et al. [30] ont montré que la longueur des TiO<sub>2</sub> NTs augmente pour des temps de maintien inférieur à 15 h.

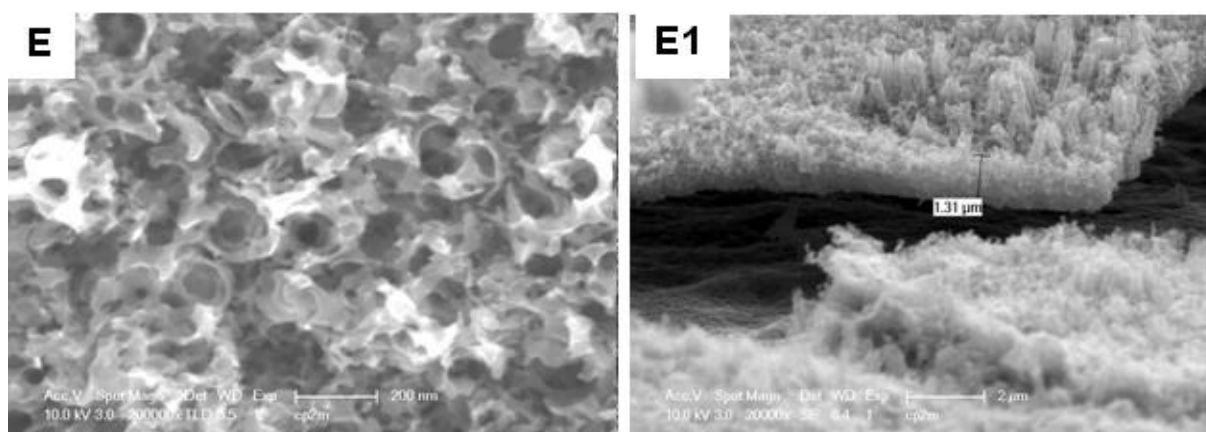
### I.3. Influence de la teneur en H<sub>2</sub>O

#### I.3.1. Caractérisation morphologique

La figure III.13 présente les micrographies MEB surfaciques et transversales de TiO<sub>2</sub> NTs synthétisés à 60 V pendant 3 h dans des électrolytes contenant différentes teneurs en eau. On peut constater à partir des vues de dessus des images MEB que la porosité diminue avec l'augmentation de la teneur en H<sub>2</sub>O. Lorsque la teneur en eau est de 2 wt% (Fig III.13A), une structure nanotubulaire hautement ordonnée est observée. Le diamètre du tube est quasi uniforme avec paroi lisse et épaisse. A une teneur de 5 wt%H<sub>2</sub>O dans la solution (Fig III.13B), la structure tubulaire est formée avec une différence évidente de l'épaisseur des parois des tubes.

Lorsque la teneur en eau atteint 10 wt%H<sub>2</sub>O (Fig III.13C), un défaut annulaire (sous forme d'anneau) commence à apparaître au sommet des NTs et des parties des tubes ont été dissoutes dû à l'augmentation de la vitesse de dissolution chimique au sommet des tubes. Avec une augmentation supplémentaire jusqu'à 15 wt%H<sub>2</sub>O, la régularité des nanotubes devient médiocre et l'espaces entre les nanotubes semblent être plus larges, comme le montre la Fig III.13D. De plus, les parois des tubes deviennent plus minces avec l'apparition des agrégations (ribs) le long des tubes caractérisant les électrolytes aqueux. Par ailleurs, la structure nanotubulaire est complètement détériorée par la dissolution chimique de la couche nanotubulaire formée causé par l'augmentation de l'eau jusqu'à 20 wt%H<sub>2</sub>O illustré à la Fig III.13E.





**Figure III .13.** Images MEB surfaciques et transversales de  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisés à 60 V pendant 3 h dans le fluorure d'EG contenant : 2 (A), 5 (B), 10 (C), 15 (D) et 20 wt% $\text{H}_2\text{O}$  (E).

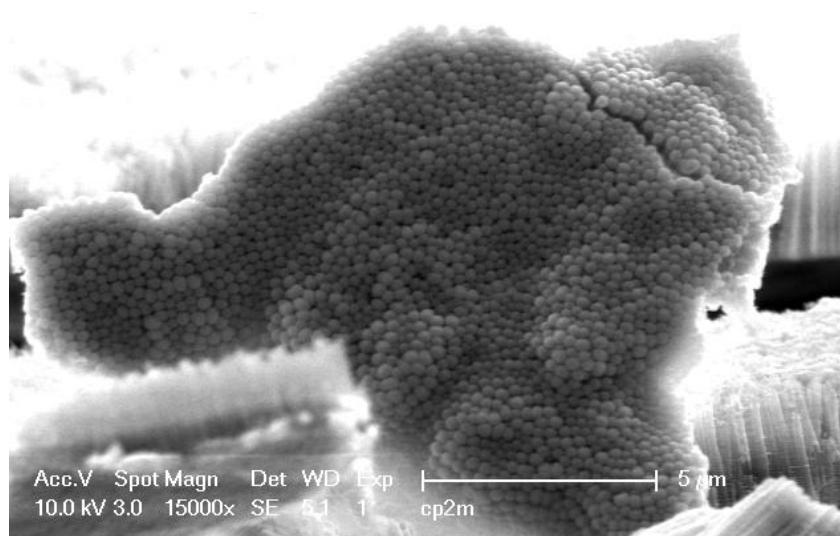
L'effet de la teneur en eau sur les différentes caractéristiques morphologiques des  $\text{TiO}_2$  NTs élaborés sous une tension de 60 V pendant 3 h, est résumé dans le tableau III.4. Les films obtenus dans les électrolytes avec 2, 5, 10, 15 et 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  constitués d'un rassemblement des nanotubes de longueur 16.1, 10.1, 4.61, 3. 27 et 1.31  $\mu\text{m}$ , d'un diamètre intérieur moyen de 106, 103, 141 et 143 nm et d'une épaisseur de parois moyenne des tubes de 45 nm, 9, 16 et 14 nm, respectivement. Il est aussi clair que les tubes sont fermés en bas comme présenté à la figure III.14.

Les résultats obtenus indiquent que la teneur en eau dans l'électrolyte a un effet important sur la morphologie de surface. Les molécules d'eau jouent un rôle important dans le processus d'anodisation. D'une part, à la phase initiale de l'anodisation, le Ti est dissous en  $\text{Ti}^{4+}$  puis se combine avec  $\text{O}^{2-}$  pour former l'oxyde de  $\text{TiO}_2$  sous l'application de champ électrique. D'autre part, le  $\text{H}^+$  est nécessaire à la dissolution chimique de  $\text{TiO}_2$  provient également de l'ionisation de  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'électrolyte.

De ce fait et dans un électrolyte à faible teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  (< 2 wt% $\text{H}_2\text{O}$ ), la diffusion des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{F}^-$  est réduite par la viscosité élevé des électrolytes organiques. Ainsi, une structure poreuse sera formée [31]. Cependant, une addition excessive d'eau peut également empêcher la croissance des nanotubes. Ceci est attribué au fait que la formation des nanotubes est une compétition entre l'oxydation électrochimique et la dissolution chimique de cette couche assistée par le champ électrique. Donc les électrolytes organiques à forte teneur en eau, peuvent fournir plus de  $\text{H}^+$  et la concentration en ions  $\text{F}^-$  sera réduite par la dilution. Par

conséquent, la vitesse de dissolution chimique de  $\text{TiO}_2$  NTs est très importante, ce qui entraîne la destruction de la structure tubulaire et la longueur du tube est considérablement réduit.

Dans cette étude et d'après les résultats obtenus, on peut déduire qu'une concentration optimale d'eau dans la solution permettra d'avoir une structure nanotubulaire. Pour une concentration optimale de 2 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ , la structure nanotubulaire est achevée et caractérisée par des plus longs tubes avec des parois épaisses et lises. Cela est assuré par la diminution de la dissolution chimique de la couche tubulaire mais garantie le taux de formation de la couche d'oxyde assisté par champ électrique.



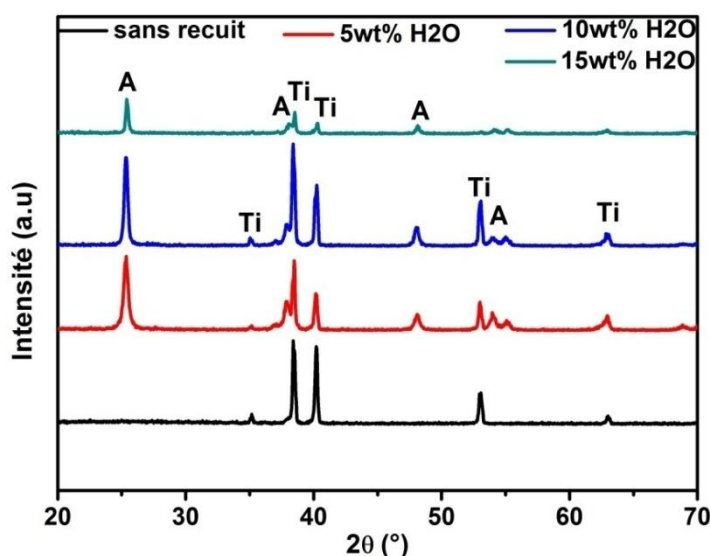
**Figure III .14.** Image MEB de  $\text{TiO}_2$  NTs développés dans le fluorure d'EG contenant 15 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Tableau III .4 .** Paramètres morphologiques de  $\text{TiO}_2$  NTs développés à différentes teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Teneurs en $\text{H}_2\text{O}$	$D_i$ (nm)	$D_e$ (nm)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$w$ (nm)	$x$ (nm)
2	106	196	16,1	45	19
5	103	121	10,1	9	12
10	141	173	4,61	16	33
15	143	171	3,27	14	45
20	-	-	1,31	-	-

### I.3.2. Caractérisation structurale

La figure III.15 montre les diagrammes DRX des TiO<sub>2</sub> NTs anodisés dans l'EG contenant différentes teneurs en eau. Les diagrammes de DRX illustrent des pics relatifs à la phase anatase suivant les pics de diffraction à :  $2\theta = 25.41^\circ$ ,  $37.90^\circ$ ,  $48.07^\circ$ ,  $53.97^\circ$  et  $55.12^\circ$ , qui peuvent être indexés selon les plans (101), (004), (200), (105) et (211), respectivement (JCPDS n° 00-021-1272).



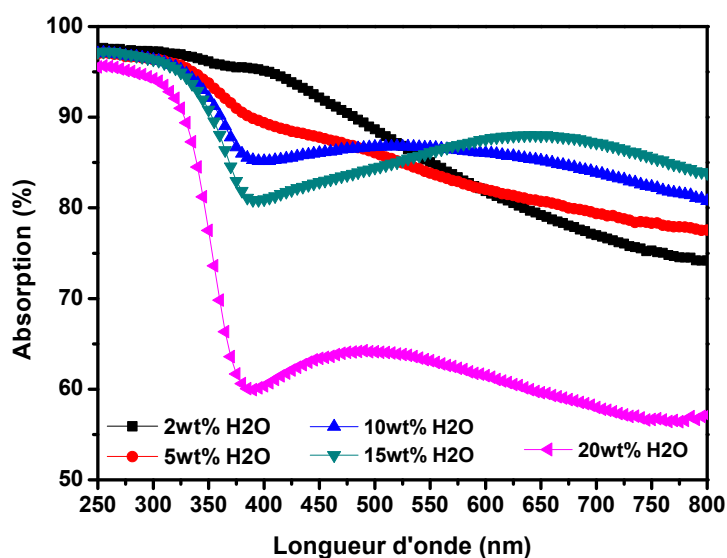
**Figure III .15.** Diagrammes de DRX de TiO<sub>2</sub> NTs synthétisés à différentes teneurs en eau et recuit à 500°C pendant 3 h.

### I.3.3. Caractérisation optique

La figure III.16 présente le spectre d'absorption UV-visible des couches nanotubulaires de TiO<sub>2</sub> synthétisées dans le fluorure d'EG à différentes teneurs en H<sub>2</sub>O et recuit à 500°C pendant 3 h. Tous les films nanotubulaires sont caractérisés par une absorption élevée dans la région ultraviolette liée au passage de l'électron de la BV à la BC avec la formation des paires électrons– trous. Les bords d'absorption UV d'échantillons préparés avec 2, 5, 10, 15 et 20 wt% H<sub>2</sub>O, situés autour de 400, 366, 354, 344 et 330 nm, respectivement. A 2 wt% H<sub>2</sub>O, la bande d'absorption s'étend dans la région du visible due à la

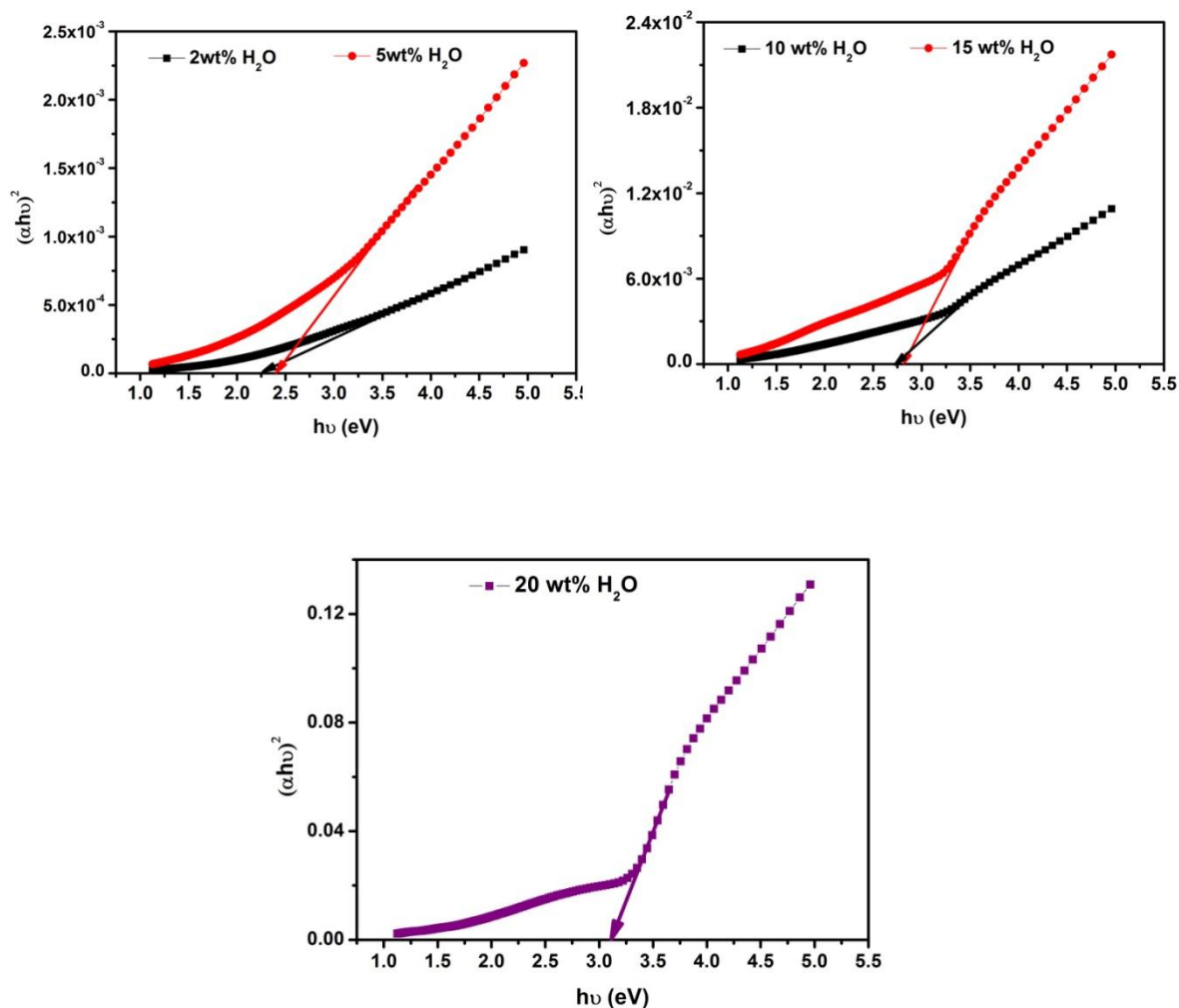
formation de TiO<sub>2</sub> NTs hautement ordonnés le long de la surface permettant l'augmentation de la surface réactionnelle sans augmenter le rapport surface/volume. En augmentant la teneur en eau dans la solution jusqu'à 20 wt%H<sub>2</sub>O, le seuil d'absorption diminue avec la déformation de la structure nanotubulaire.

Afin d'évaluer la valeur de gap optique «  $E_g$  » des films nanotubulaires de TiO<sub>2</sub>, la figure III.17 illustre les variations de  $(ahv)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $hv$ ) pour les films recuits et synthétisés à différentes teneurs en H<sub>2</sub>O. L'extrapolation des droites à l'absorption zéro donne les valeurs des  $E_g$  d'environ 2.25, 2.42, 2.75, 2.82 et 3.11 eV pour les films obtenus dans les électrolytes avec 2, 5, 10, 15 et 20 wt% H<sub>2</sub>O respectivement.



**Figure III.16.** Spectre UV-visible de TiO<sub>2</sub> NTs synthétisés à différentes teneurs en H<sub>2</sub>O et recuits à 500°C pendant 3h.

La raison probable de l'augmentation de l'écart d'énergie avec l'augmentation de la teneur en eau dans la solution est la différence entre la morphologie résultante des nanotubes. Comme précédemment, les NTs développés dans 2 wt%H<sub>2</sub>O ont des parois lisses, épaisses avec une longueur des tubes d'environ 16,1  $\mu$ m et dont la grande surface spécifique pourrait améliorer les spectres d'adsorption des rayons UV au visible, ce qui est en bon accord avec les travaux antérieurs [10]. En augmentant la teneur en eau dans la solution d'anodisation, on a constaté une dégradation de la morphologie jusqu'à la destruction complète de la structure tubulaire avec une diminution considérable de la longueur des tubes. Sur cette base, on peut en déduire que l'accroissement de la teneur en eau affecte l'augmentation de gap optique.



**Figure III.17.** Variations de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  de  $TiO_2$  NTs recuit et synthétisé à différents teneurs en  $H_2O$ .

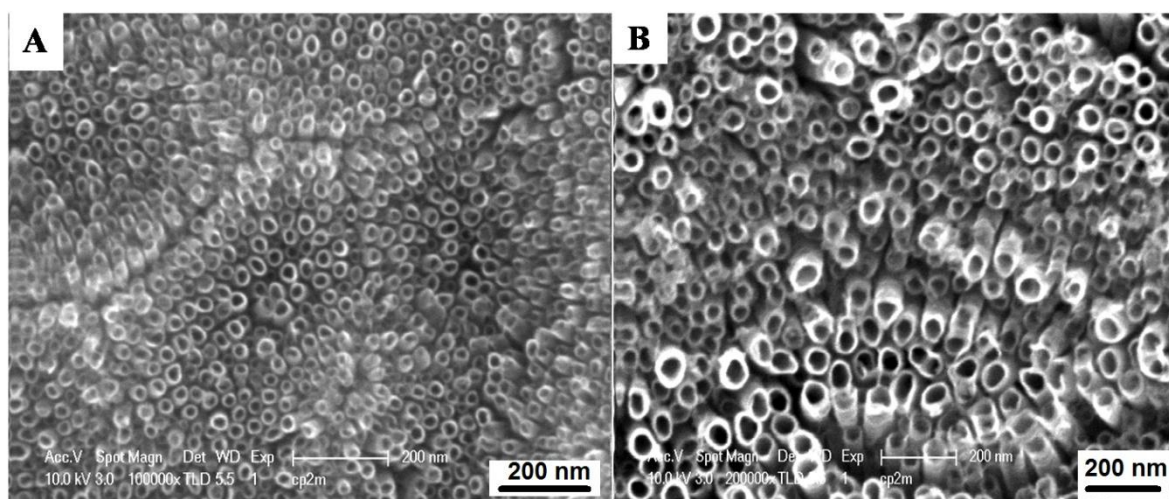
### I.4. Influence de type d'électrolyte

Dans cette partie, on étudiera l'influence de la nature de l'électrolyte sur la morphologie résultante de  $TiO_2$  NTs pour les mêmes valeurs de potentiel d'anodisation (20 V) et à différentes durée de traitement (1 et 2 h). Trois types d'électrolytes ont été utilisés, un électrolyte organique à base de glycérol et deux solutions aqueuses à base de sulfate d'ammonium (1 M  $(NH_4)_2SO_4$ ) et le sulfate de sodium (1 M  $Na_2SO_4$ ). Les différents paramètres de synthèses ont été présentés dans le chapitre II section I.2.

### I.4.1. Caractérisation morphologique

La figure III.18 montre des images MEB de TiO<sub>2</sub> NTs synthétisés dans un électrolyte organique à base de glycérol contenant 1,3 wt% NH<sub>4</sub>F et 2 wt% H<sub>2</sub>O à 20 V en faisant varier le temps d'anodisation (1 et 2 h). On peut constater à partir des images MEB, qu'une structure NTs bien séparée et ordonnée avec une distribution homogène le long de la surface est obtenue à différents temps d'anodisation.

Les nanotubes de TiO<sub>2</sub> développés pendant 1 h (voir Fig III.18A) révèlent un diamètre interne variant entre 13-27 nm avec un espace moyen intertubulaire de 6 nm. En augmentant le temps d'anodisation à 2 h (Fig III.18B), les paramètres morphologiques ont été considérablement améliorés, caractérisés par un diamètre interne qui varie entre 26 à 53 nm et une épaisseur de paroi d'environ 9 nm. La différence morphologique entre les deux échantillons causée par la durée d'anodisation et la viscosité de glycérol qui favorise la diffusion des espèces présents dans la solution, ce qui se traduit par la formation de TiO<sub>2</sub> NTs avec différents paramètres morphologiques. Dans le même contexte, Kulkarni et al [32] ont développé de TiO<sub>2</sub> NTs dans l'EG à 10V en faisant varier le temps d'anodisation. La différence morphologique a été observée sur les diamètres et les longueurs des nanostructures de TiO<sub>2</sub> obtenues.



**Figure III .18.** Images MEB de TiO<sub>2</sub> NTs synthétisées à 20V dans le glycérol + 1,3 wt% NH<sub>4</sub>F + 2 wt% H<sub>2</sub>O pendant: 1h (A) et 2h (B).

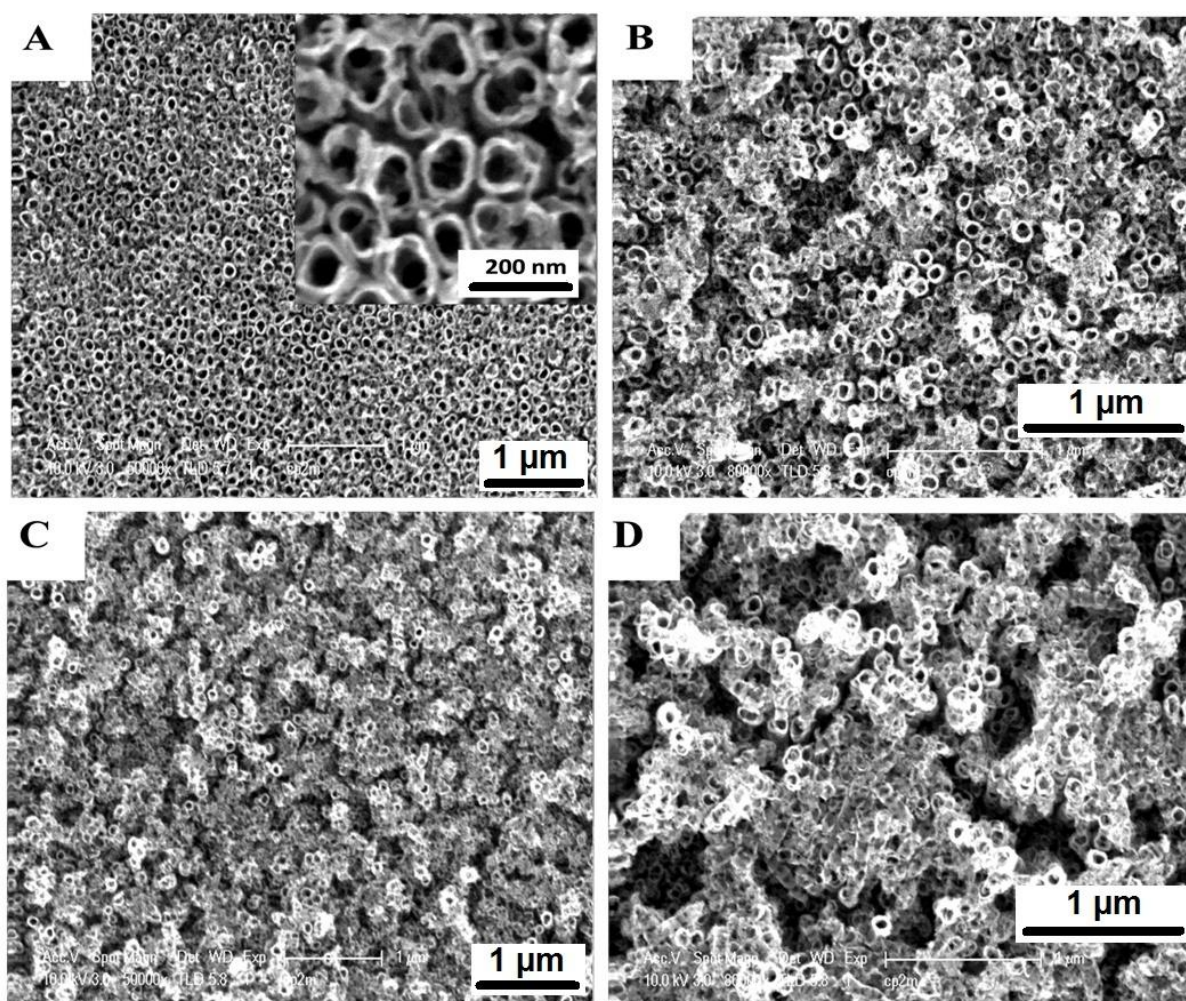
## Chapitre III : Résultats expérimentaux

---

La dernière série des NTs a été cultivée sur le Ti sous une tension constante de 20 V dans deux solutions aqueuses à base de sulfate d'ammonium (1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) et le sulfate de sodium (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) contenant deux différentes concentrations en fluorures de 0,5 wt% et de 1 wt%. Pour toutes les expériences, le temps d'anodisation varie de 1 à 2 heures. Les figures III.19 et III.20 révèlent les images MEB de  $\text{TiO}_2$  NTs obtenus.

Une structure nanotubulaire avec un diamètre intérieur de tube d'environ 64 nm a été obtenue dans une solution de sulfate d'ammonium contenant 0,5 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  pendant 1 h (Fig III.19A). En augmentant le temps d'anodisation à 2 h (Fig III.19B), une structure NTs irrégulière est observée avec un diamètre de pores d'environ 58 nm. Ce comportement est dû à l'effondrement partiel des parois de tubes causé par la dissolution excessive des tubes par les ions fluorures. Cependant, une quantité supplémentaire de 1 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  pendant 1 h d'anodisation, révèle un faible rapport d'aspect en  $\text{TiO}_2$  NTs (voir Fig III.19C). En prolongeant l'anodisation jusqu'à 2 h (Fig III.19D), la structure nanotubulaire est complètement détruite en raison de la gravure électrochimique accrue de  $\text{TiO}_2$  suite à la présence excessive d'ions fluorures dans la solution, empêchant ainsi la formation de NTs.

Gong et al. [5] ont développé des NTs ayant d'environ 25–65 nm de diamètre et une longueur de tube qui ne dépasse pas 500 nm par anodisation de Ti dans une solution aqueuse contenant 0,5–3,5% HF. Cependant, Shankar et al. [33] ont démontré que la longueur du tube augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{NH}_4\text{F}$  dans une solution organique à base de formamide. En outre, Wang et al. [34] ont préparé une série de  $\text{TiO}_2$  NTs à différents concentrations  $[\text{F}^-]$  dans l'EG par l'anodisation de Ti. Pour une concentration optimale en ions  $\text{F}^-$ , la microstructure et les performances photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  NTs obtenus ont été considérablement améliorées. De plus, ils ont démontré qu'un excès de  $[\text{F}^-]$  dans l'électrolyte dégrade l'aspect nanotubulaire. De ces travaux, on peut conclure que la concentration en fluorure dans l'électrolyte est un paramètre clé contrôlant l'architecteur nanotubulaire.

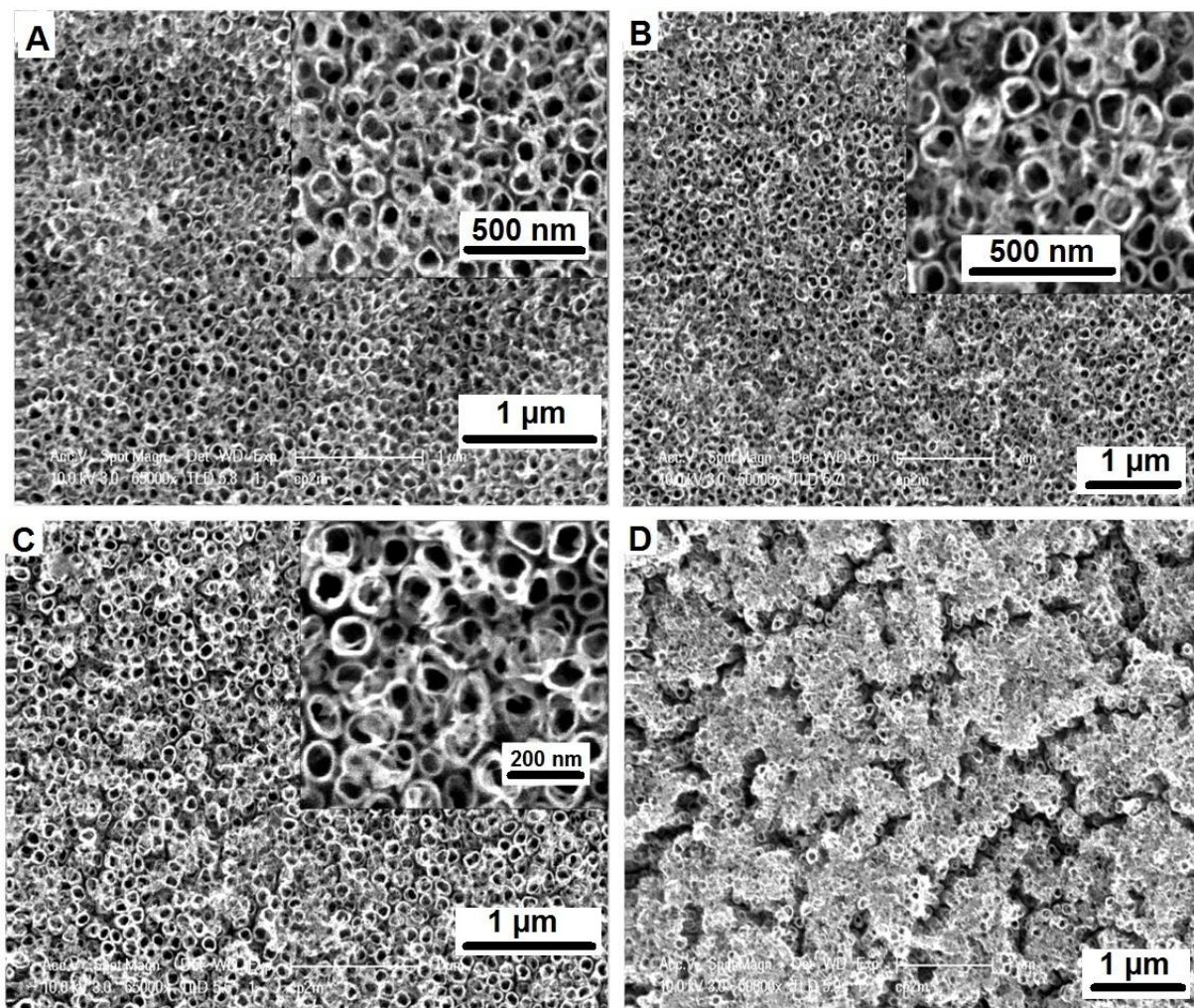


**Figure III.19.** Images MEB de  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisées à 20 V dans 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  contenant: 0,5 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  (A et B) et 1 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  (C et D) pendant 1h (A et C) et 2h (B et D).

La figure III.20 illustre les images MEB de  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisés à différents temps d'anodisation dans 1M  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  contenant (0,5 et 1) wt%  $\text{NH}_4\text{F}$ . Une structure nanotubulaire avec un diamètre interne compris entre 48 à 83 nm et une épaisseur de paroi d'environ 25 nm est obtenue à 20 V pendant 1 h d'anodisation en utilisant 0,5 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  (Fig III. 20A).

Pour 2 h d'anodisation (voir Fig III. 20B), les nanotubes sont obtenus avec un diamètre variant entre 43 à 86 nm mais dans la solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , le diamètre mesuré est d'environ 58 nm avec une structure non uniforme (Fig III. 19B). Cependant, une structure nanotubulaire régulière avec un rapport élevé est obtenue en utilisant une solution organique de glycérol (Fig III.18B). De ce fait, la morphologie apparente sous les mêmes conditions (20 V, 2 h)

dans les différents électrolytes aqueux et organiques montre l'effet des ions fluorures sur le mécanisme de croissance des nanotubes. Dans les solutions aqueuses, les ions fluorures sont beaucoup plus agressifs que dans les milieux organiques ce qui explique la croissance limitée des NTs à quelques micromètres de longueur.



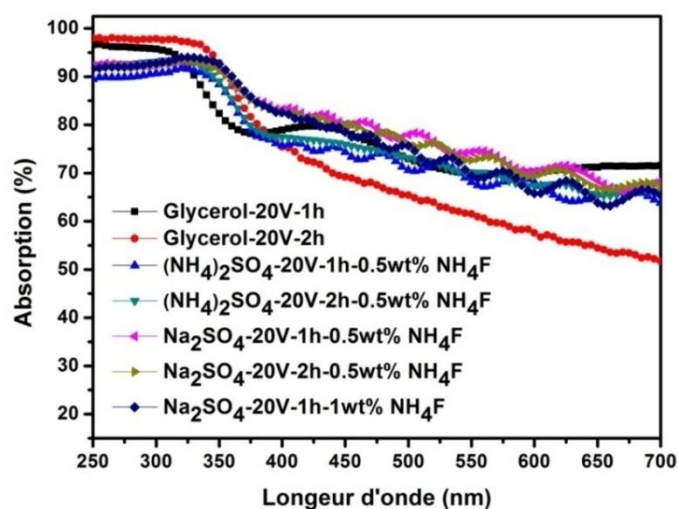
**Figure III .20.** Images MEB de  $\text{TiO}_2$  NTs synthétisées à 20V dans 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contenant 0,5 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  (A et B) et 1 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  (C et D) pendant 1 h (A et C) et 2 h (B et D).

Une quantité supplémentaire de 1 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  dans la solution et pour 2 h d'anodisation (Fig III.20D), la structure nanotubulaire obtenue est complètement détruite dû à la dissolution rapide de l'oxyde formé sur la surface de Ti selon les réactions (7) et (8) évoquées précédemment. D'après les résultats obtenus, la solution pour obtenir un rapport d'aspect élevé de  $\text{TiO}_2$  NTs consiste à ajuster la vitesse de dissolution de  $\text{TiO}_2$  en sélectionnant un électrolyte approprié contenant une concentration optimale en ions fluorures pour assurer la croissance de  $\text{TiO}_2$  NTs tout en minimisant la dissolution.

### I.4.2. Caractérisation optique

Les spectres d'absorption optiques des films nanotubulaires recuits à 500°C pendant 3 h et synthétisés à 20 V dans des solutions organiques / aqueuses sont indiqués à la figure III 21. Les films montrent des comportements similaires avec une meilleure adsorption située dans l'intervalle 250 à 350 nm.

Les NTs développés dans le glycérol et pendant 2 h d'anodisation marquent une amélioration de bord d'absorption jusqu'à 375 nm. Ce comportement peut être attribué à la morphologie de surface avec la formation des NTs homogènes, réguliers et plus ordonnés (Fig III.18b), conduits à l'augmentation de la surface réactionnelle favorisant ainsi l'incorporation des photons dans les tubes. En outre, l'apparition de la phase anatase à 500° C dans les diagrammes DRX augmente l'absorption des photons en raison de la largeur de la bande interdite.



**Figure III. 21.** Spectre UV-Vis de TiO<sub>2</sub> NTs synthétisés dans différents électrolytes.

Lu et al. [35] examinent l'effet de la température et du temps de recuit sur les TiO<sub>2</sub> NTs fabriqués par anodisation dans le formamide à 30 V pendant 24 h. Le résultat montre une augmentation de la bande interdite avec la formation de la phase anatase à 500°C améliore ainsi l'intensité des photons absorbés sur la surface des NTs.

La synthèse des NTs dans les solutions aqueuses évoque la même tendance d'absorption mais légèrement inférieure aux films développés dans les solutions organiques, attribué au faible

aspect de formation des nanotubes. De ces résultats obtenus, on résulte que la morphologie de  $\text{TiO}_2$  NTs joue un rôle essentiel dans l'absorption des photons par l'augmentation de la surface spécifique tout en développant ces NTs dans des électrolytes appropriés.

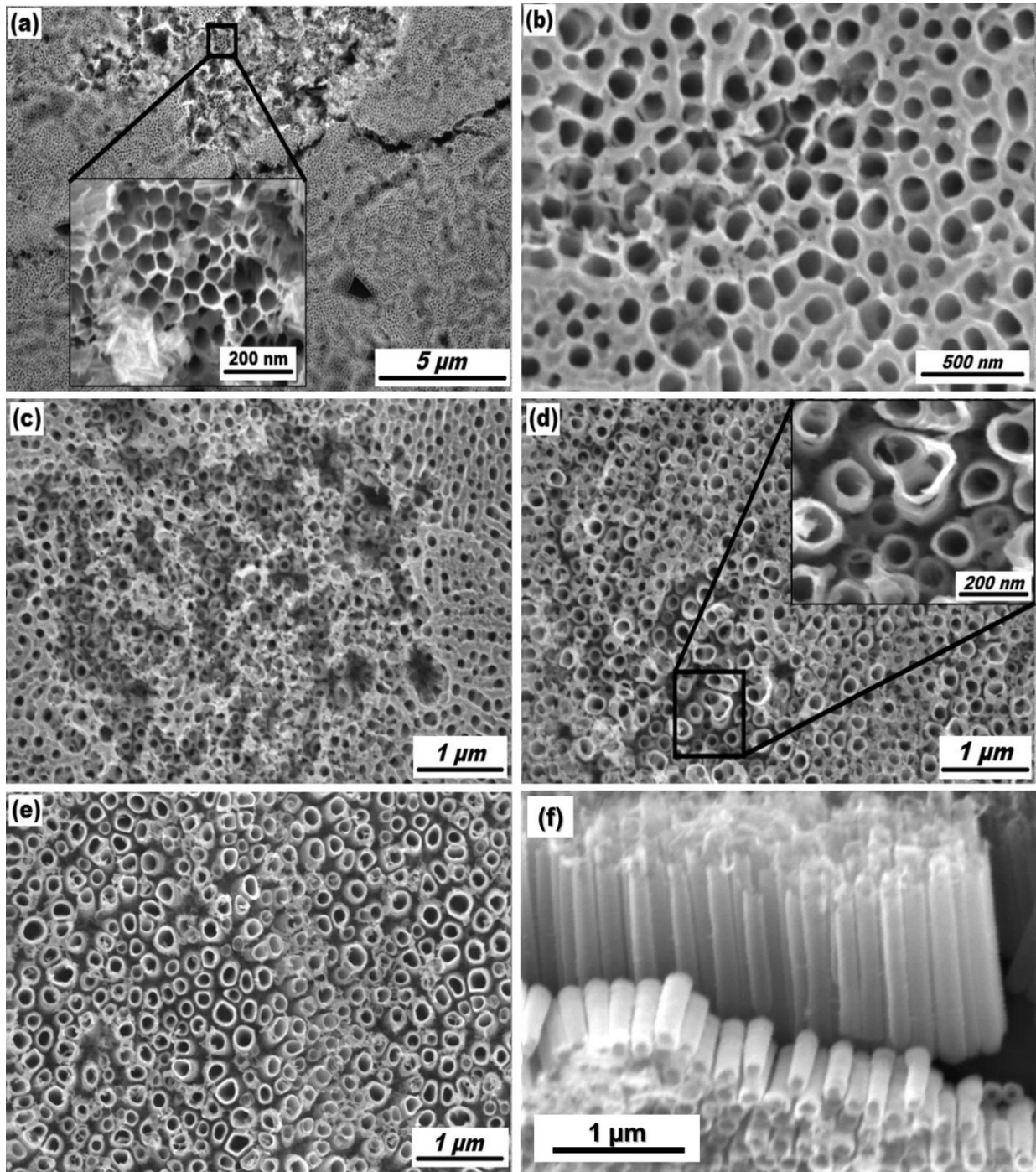
## II. Elaboration d'oxydes mixtes nanotubulaires à partir de l'anodisation d'alliage de titane Ti-6Al-4V

### II.1. Influence de la teneur en $\text{H}_2\text{O}$

#### II.1.1. Caractérisation morphologique

La figure III.22 montre les images MEB des différentes morphologies de l'alliage Ti-6Al-4V (TA6V) anodisés à 60 V pendant 3 h dans une solution au fluorure d'EG avec différentes teneurs en eau (2, 5, 10, 15 et 20 wt%). Il est à noter que l'alliage de titane TA6V contient deux phases métallurgiques, la phase  $\alpha$  étant enrichie en Aluminium (Al) et la phase  $\beta$  en Vanadium (V) [36]. Nous avons enregistré une grande influence de la teneur en eau sur la formation de la structure nanotubulaire auto-organisés, pour cela on a obtenu une structure poreuse et nanotubulaire disposée d'une manière aléatoire le long de la surface des échantillons. En résulte que la formation d'une telle structure dépend des paramètres d'anodisation notamment la teneur en eau et la composition chimique des phases de l'alliage TA6V ( $\alpha$  ou  $\beta$ ).

Lorsque la teneur en eau dans la solution est de 2 wt% (Fig III.22A), une structure poreuse et en nid d'abeilles sont évidemment formés au niveau des phases  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement. Cependant, les figures III.22 (B –D) montrent une amélioration remarquable de la morphologie résultante avec une augmentation de la teneur en eau dans la solution de 5 à 15 wt%. Ce comportement est dû à la différence de composition chimique de la surface de l'alliage et en déduit que la phase  $\beta$  est de préférence attaquée (graveur électrochimique) au mesure de l'augmentation de la quantité d'eau dans la solution, indiquant ainsi une solubilité accrue des oxydes de vanadium. Similaire phénomène ont été signalés par les travaux de Matykina et al. [37] et Moravec et al.[38] issus de l'anodisation de l'alliage TA6V dans différents électrolytes (acide sulfurique/hydrofluorique et sulfate d'ammonium avec 0,2 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$ , respectivement) à tension et durée d'anodisation contrôlées.



**Figure III .22.** Images MEB des nanotubes obtenues par anodisation de l'alliage TA6V dans un électrolyte au fluorure d'EG avec différentes teneurs en eau: 2 wt% (A), 5 wt% (B), 10 wt% (C), 15 wt% (D) et 20 wt% (E). Vue transversale des oxydes mixtes nanotubulaires synthétisés dans 20 wt% H<sub>2</sub>O (F).

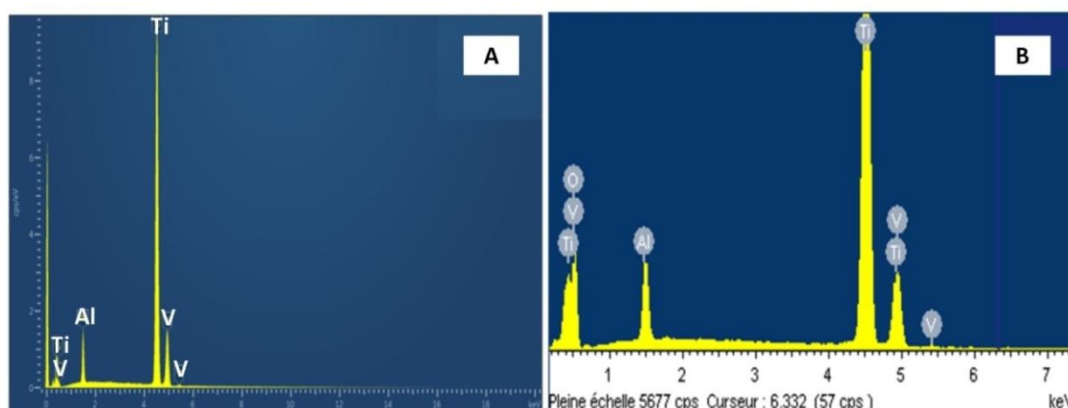
Avec une augmentation supplémentaire de la teneur en eau dans la solution jusqu'à 20 wt%, une structure nanotubulaire bien séparé est obtenue le long de la surface avec un diamètre interne variant entre 97 et 206 nm et une longueur de 1,25  $\mu\text{m}$  comme illustré dans les figures

III. 22 (E et F). A ce pourcentage, la structure nanotubulaire est formée dans les deux phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ) via la formation d'une couche d'oxyde ( $\text{TiO}_2$ ) et la dissolution chimique de cette couche assistée par un champ électrique selon les réactions (7) et (8) mentionnée précédemment. Le mécanisme de formation des nanotubes à partir d'alliage TA6V est similaire à celui des  $\text{TiO}_2$  NTs obtenues par anodisation de Ti pur [39].

La figure III.23 présente les spectres EDS de l'alliage TA6V (sans anodisation) et l'alliage TA6V anodisé dans un électrolyte au fluorure d'EG contenant 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ . Les valeurs de caractérisation par EDS (pourcentage massique et atomique) sont résumées dans le tableau III.5. Après l'anodisation, il existe une légère différence en poids (%) pour chaque élément avec la forte présence d'élément d'oxygène confirmant la formation des oxydes. En effet, le pourcentage en poids (% Weight) de Ti dans l'alliage TA6V anodisé est inférieur à celui de l'alliage TA6V sans anodisation. Ce résultat suggère que l'anode Ti est oxydée en  $\text{TiO}_2$  par la formation de cations  $\text{Ti}^{4+}$  selon l'équation (12).



La dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  a eu lieu à la cathode selon l'équation 13 et la réaction globale conduit à la formation du dioxyde de titane (équation 7 indiquée précédemment) [40]. Les NTs formés dans le fluorure d'EG sont caractérisés par différents paramètres morphologiques (diamètre, épaisseur, longueur,...) qui peuvent être confirmés à partir des figures III.22 (E et F).



**Figure III .23.** Spectres EDS de: l'alliage TA6V sans anodisation (A) et l'alliage TA6V anodisé dans un électrolyte au fluorure d'EG contenant 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (B).

De plus, l'analyse EDS montre que les valeurs d'Al et V dans TA6V anodisé sont inférieures à celles de l'alliage TA6V, ce qui peut s'expliquer par l'oxydation de ces éléments pour former des couches minces d'oxydes  $Al_2O_3$  et  $V_2O_5$  (ou  $VO_2$ ), respectivement [41]. La présence de ces couches d'oxydes améliore l'ostéointégration et la biocompatibilité du matériau lors de son utilisation comme matériau implant dans le corps humain [42]. Par ailleurs, on peut noter aussi qu'aucune trace de fluore (F) n'a été détectée, ce qui suggère que cet élément n'est pas incorporé aux oxydes pendant le processus d'anodisation.

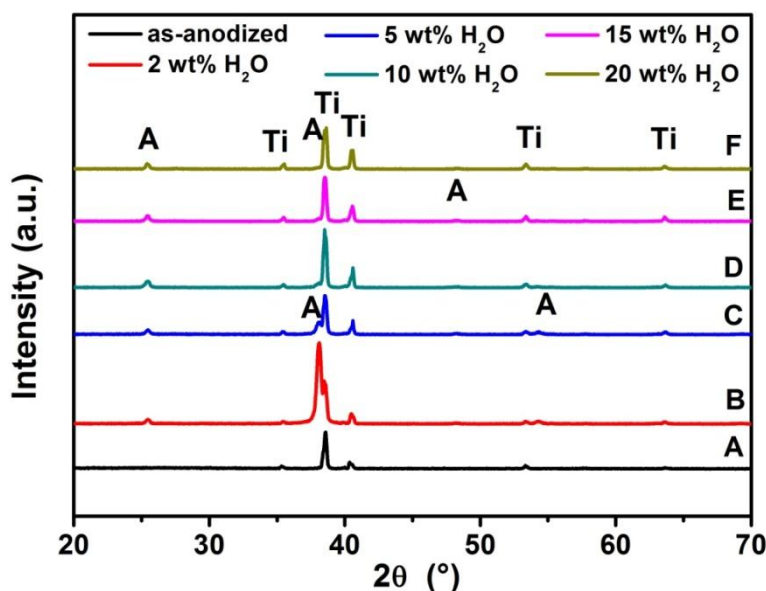
**Tableau III .5.** Composition élémentaire de l'alliage TA6V sans anodisation et l'alliage TA6V anodisé dans un électrolyte au fluorure d'EG contenant 20 wt%  $H_2O$ .

Elements	% Masse		% Atomique	
	Alliage TA6V	Alliage TA6V anodisé	Alliage TA6V	Alliage TA6V anodisé
Al	6.41	3.61	10.87	3.95
V	3.21	2.68	2.88	1.55
O	-	29.93	-	55.21
Ti	90.37	63.78	86.25	39.29

### II.1.2. Caractérisations structurale

Après anodisation, les couches d'oxydes mixtes nanotubulaires ainsi formés à diverses teneurs en eau ont été recuits à  $500^\circ C$  pendant 3 h afin de convertir la structure cristallographique amorphe en une structure cristalline. La figure III.24 montres les diagrammes DRX de ces films. Comparées au diagramme des nanotubes anodisées dans la solution contenant 20 wt%  $H_2O$  (Fig III.24A), les cristallisations des films d'oxydes mixtes nanotubulaires sont principalement composées de la phase anatase selon les pics de diffraction à  $2\theta = 25.50, 37.80, 48.30$  et  $55.10^\circ$ . Les pics de diffraction peuvent être indexés sur les plans (101), (004), (200) et (211), respectivement (JCPDS n° 00-021-1272).

De plus, les diagrammes DRX ne donnent aucune indication sur la présence des pics  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ou  $\text{VO}_2$ ) en raison de leur faible pourcentage dans l'alliage TA6V et/ou de leur forte dispersion dans le réseau nanotubulaire [43,44].



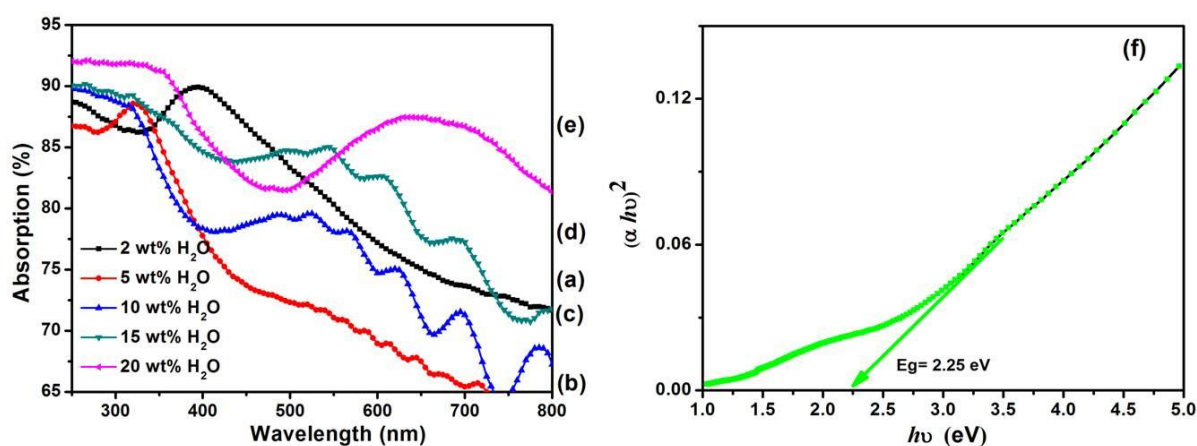
**Figure III .24.** Diagrammes DRX des oxydes mixtes NTs cultivés sur l'alliage TA6V: juste anodisés (sans recuit) (A), les films ont été recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 h avec la teneur en eau dans l'électrolyte est: 2 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (B), 5 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (C), 10 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (D), 15 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (E) et 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (F). "A" est Anatase, "Ti" est le substrat de film.

### II.1.3. Caractérisation optique

La figure III.25 (A – E) représente les spectres d'absorption optique des oxydes mixtes nanotubulaires recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 h, formées par anodisation de l'alliage TA6V dans un électrolyte au fluorure d'EG à différentes teneurs en eau. La forte absorption de ces films est obtenue dans la gamme de 250 à 336 nm correspondant à la transition de l'électron de la BV à la BC avec création de deux espèces très réactives, un trou dans la BV et un électron dans la BC [19]. Le bord d'absorption UV d'échantillons préparés avec 2, 5, 10, 15 et 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ , situés autour de 332, 335, 340, 380 et 410 nm, respectivement, correspond au bord d'absorption maximal de chaque courbe projetée sur l'axe des longueurs d'onde (nm) (axe des abscisse). En augmentant la teneur en eau dans la solution, la bande d'absorption s'étend dans

la région visible. Ce comportement s'explique par l'augmentation de la surface active (nombre de sites réactionnel) avec la formation des nanotubes caractérisés par une amélioration de leurs paramètres morphologiques (diamètre, épaisseur, longueur...) confirmée par les images MEB présenté à la figure III.22 E et F.

De plus, la présence d'oxyde de vanadium dans la structure produit des états d'impuretés supplémentaires dans la bande interdite près de la BC ou de la BV, modifiant ainsi les propriétés optiques du matériau [45-47]. Le même comportement a été obtenu par l'étude de Luo et al. [48] qui suggère l'extension du bord d'absorption des oxydes mixtes nanotubulaires dans la région visible aux effets de la taille quantique.

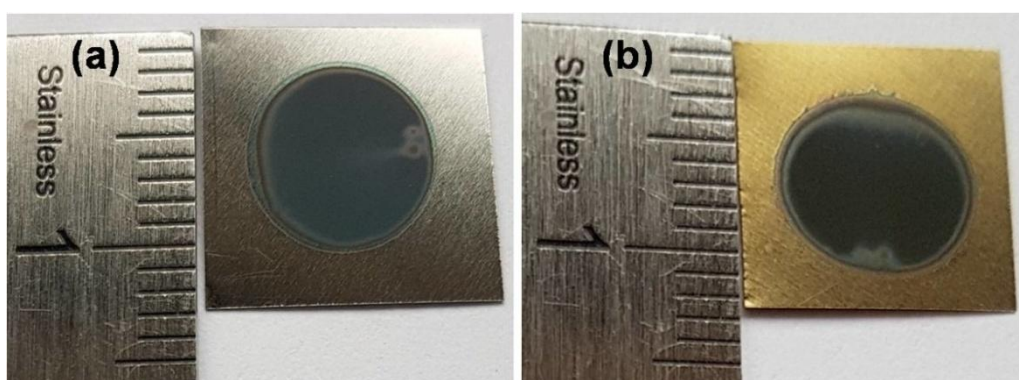


**Figure III.25.** Spectres UV-Vis des oxydes mixtes nanotubulaires recuites à 500°C pendant 3 h et développées par anodisation d'alliage TA6V à 60 V pendant 3 h dans un électrolyte au fluorure d'EG avec différents teneurs en eau: 2 wt% H<sub>2</sub>O (A), 5 wt% H<sub>2</sub>O (B), 10 wt% H<sub>2</sub>O (C), 15 wt% H<sub>2</sub>O (D) et 20 wt% H<sub>2</sub>O (E). Variations de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ) des oxydes mixtes nanotubulaires recuit et synthétisées avec 20 wt% H<sub>2</sub>O dans l'électrolyte au fluorure d'EG (F).

Afin d'évaluer la valeur de la bande interdite (gap optique « $E_g$ ») de film nanotubulaire, la figure III.25f illustre les variations de  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport à l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour le film synthétiser par anodisation d'alliage TA6V en utilisant 20 wt% H<sub>2</sub>O

dans l'électrolyte. L'extrapolation de la droite à l'absorption zéro donne la valeur de  $E_g$  qu'est d'environ 2,25 eV, ce qui est nettement inférieur à celui de  $\text{TiO}_2$  anatase ( $\sim 3,2$  eV) [49].

La faible valeur de la bande interdite s'explique par la présence d'oxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$  ou  $\text{VO}_2$ ) permettant d'atténuer l'absorption dans la région visible. Comparé à la couleur de l'alliage TA6V anodisé et non recuit (voir figure III.26A), ce résultat est en accord avec l'analyse EDS et l'apparition d'une couleur jaune-vert dans l'échantillon recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 h, comme le montre la figure III.26B.



**Figure III.26.** Alliages Ti-6Al-4V anodisés dans un électrolyte au fluorure d'EG avec 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  à 60 V pendant 3 h: après anodisation (A) et recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 h (B).

La couleur réfléchi sur l'échantillon recuit et préparé avec 20 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  peut être déterminé par le spectre d'absorption UV (voir figure III.25e). Comme on le voit, la faible absorption est d'environ 500 nm, correspond à la réflexion de la couleur jaune-vert. Ce résultat est en accord avec les anciens travaux [50,51], indiquant que le  $\text{TiO}_2$  dopé en vanadium préparés par la technique sol-gel et par le dépôt en phase liquide (LPD) pouvait élargir le seuil d'absorption à 650 nm.

### III. Performance électrochimique de la cellule à deux électrodes « type Swagelock »

Afin d'évaluer les performances électrochimiques des oxydes mixtes nanotubulaire, notamment la capacité et la tenue en cyclage, une étude par cyclage voltampérométrie et galvanostatique ont été réalisées. Les conditions de cyclage ont été précisées dans le chapitre II section IV. 2 et IV. 3. La chaîne électrochimique (assemblage de la cellule Swagelock) est la suivante : Li / 1M LiPF<sub>6</sub> / Oxydes mixtes NTs issus de l'anodisation d'alliage TA6V.

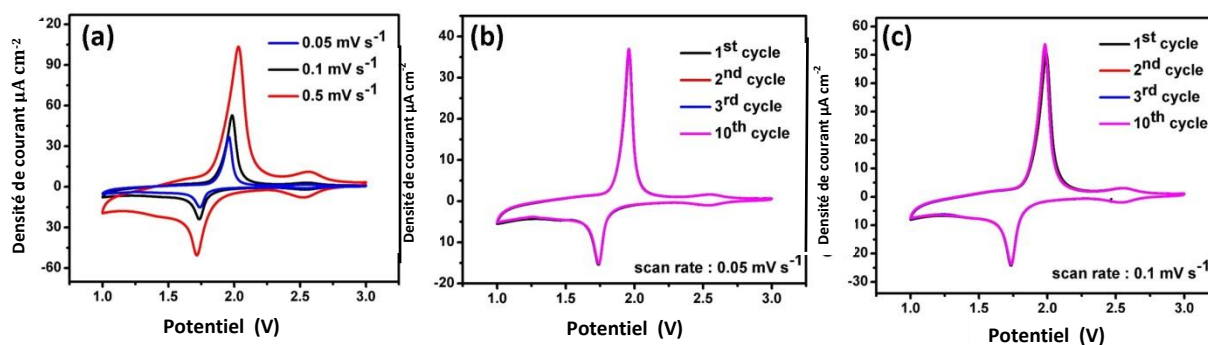
#### III.1. Cyclage Voltampérométrie (CV)

Dans cette partie, les oxydes mixtes nanotubulaires auto-organisés cultivés sur l'alliage TA6V et recuit à 500°C pendant 3 h, sont étudiés en tant que matériaux d'anode pour les microbatteries au lithium. Les performances électrochimiques des oxydes mixtes nanotubulaires synthétisés par anodisation de TA6V dans le fluorure d'EG contenant 20 wt% H<sub>2</sub>O sont élucidées par le cyclage voltamétrie (CV) afin d'analyser les mécanismes de charge et de décharge pendant le cyclage. Les pics anodiques et cathodiques (pics de charges et décharges) obtenus lors des mesures représentent les transformations de phase ou les réactions redox possibles avec les électrodes [52].

La figure III.27 illustre les diagrammes CV des oxydes mixtes nanotubulaires cristallisés sous forme anatase, ont été testés à différentes vitesses de balayage (0.05, 0.1 et 0.5 mV.s<sup>-1</sup>) entre 1 et 3 V à température ambiante. Deux pics cathodiques et anodiques distincts sont observés pour toutes les vitesses de balayage, correspondant à l'insertion et à l'extraction du lithium dans le film anatase respectivement [53].

À une vitesse de balayage de 0,05 mV.s<sup>-1</sup>, le pic cathodique est situé à ~ 1,74 V vs. Li / Li<sup>+</sup> et le pic anodique est centré à 1,96 V vs. Li / Li<sup>+</sup> montrent une différence du potentiel ( $\Delta E_p$ ) entre les pics de 0,22 V. Les pics cathodique et anodique se sont légèrement décalés à 1,73 V vs. Li / Li<sup>+</sup> et à 1,97 V vs. Li / Li<sup>+</sup>, respectivement à une vitesse de balayage de 0,1 mV.s<sup>-1</sup>,

montrant une  $\Delta E_p$  de 0,24 V. En augmentant la vitesse de balayage à  $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ , les pics cathodiques et anodiques sont décalés de manière significative à environ  $1,71 \text{ V vs. Li / Li}^+$  et à  $2,03 \text{ V vs. Li / Li}^+$ , respectivement avec une  $\Delta E_p$  de 0,32 V. En déduit que la différence de potentiel entre les pics varie linéairement avec l'augmentation de la vitesse de balayage, de fait que le courant de déplacement devient plus élevé. De plus, la séparation entre les pics cathodiques et anodiques indique l'existence d'une polarisation. Par conséquent, la faible vitesse de balayage est sélectionnée pour établir un équilibre électrochimique entre les espèces actives, car la vitesse de balayage rapide pourrait provoquer une identification difficile les pics [54].



**Figure III.27.** Les diagrammes voltamétrie cyclique (CV) des oxydes mixtes nanotubulaires–anatase effectués dans la plage de potentiel 1–3 V à une vitesse de balayage de  $0.05 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $0.5 \text{ mV.s}^{-1}$  (A), 10 cycles CV à une vitesse de balayage de  $0,05 \text{ mV.s}^{-1}$  (B) et 10 cycles CV à une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$  (C).

En plus des pics principaux, une paire des pics supplémentaire apparus dans le potentiel de réduction et d'oxydation à environ  $2,55 \text{ V vs Li / Li}^+$  avec une faible densité de courant à différentes vitesses de balayage. Cela est dû à la présence d'un oxyde de vanadium électrochimiquement actif à faible valence, tel que la phase  $\text{VO}_2$  [55, 56].

La formation de la structure nanotubulaires sur l'alliage TA6V à deux phases ( $\alpha + \beta$ ) conduit à une dissolution sélective des éléments à différentes phases et à différentes vitesses de

réaction, produisant les oxydes VO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Compte tenu de l'intensité maximale de pic VO<sub>2</sub> par rapport au pic principal de TiO<sub>2</sub> anatase, il est supposé que l'oxyde VO<sub>2</sub> pourrait ne pas contribuer de manière significative aux performances de stockage de l'électrode.

A part les deux paires de pics, aucun pic supplémentaire pour l'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne peut être détecté dans les courbes CV, car cette phase sera probablement inactive par voie électrochimique. De plus, les diagrammes CV à faible vitesse de balayage (Fig III.27. B et C) révèlent une bonne stabilité de l'électrode qui est attestée par l'absence de décalage de pic. Les principaux pics cathodiques et anodiques peuvent être clairement identifiés jusqu'au 10<sup>ème</sup> cycle.

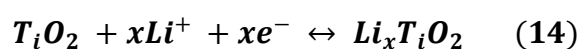
### III.2. Mesure galvanostatique

Les comportements de charge-décharge des oxydes mixtes nanotubulaires ont été examinés par des tests galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel [1 à 3] V vs Li / Li<sup>+</sup>. Les résultats sont présentés à la figure III.28A. On constate que lors du premier processus de décharge (1<sup>st</sup> cycle), il existe un court plateau à ~ 2,55 V, ce qui indique une très petite quantité d'ions Li insérés dans la phase d'oxyde VO<sub>2</sub> avec une faible capacité de stockage. Ce plateau est en bon accord avec les courbes CV. Le potentiel décroît continuellement et atteint un large et constant plateau à environ 1,77 V, ce qui est attribué à l'insertion homogène de Li dans le réseau TiO<sub>2</sub> anatase avec une capacité d'insertion d'environ 85 mAh.g<sup>-1</sup> (36 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>). Après ce plateau, une pente de décharge de 1,77 V à 1 V, a une capacité d'insertion de 183 mAh.g<sup>-1</sup> (77 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>), qui est attribuée à la capacité d'énergie accumulée à la surface de TiO<sub>2</sub> anatase.

La capacité d'extraction du lithium est d'environ 20 mAh.g<sup>-1</sup> dans la fenêtre du potentiel de charge [1–1,84] V vs Li/Li<sup>+</sup> au premier cycle (1<sup>st</sup> cycle), ce qui est inférieur à la capacité de décharge dans la région de potentiel 1,77–1 V. Ce résultat indique qu'une capacité irréversible se produit principalement dans la région 1,77 à 1 V. Cependant, les principaux plateaux en tension se constituent en un plateau de charge à environ 1,84 V vs Li / Li<sup>+</sup> et un plateau de décharge à environ 1,77 V vs. Li / Li<sup>+</sup>, ce qui entraîne une très faible polarisation de 0,07 V à C /10. Ce résultat est en bon accord avec les précédents travaux [57], un plateau de charge à

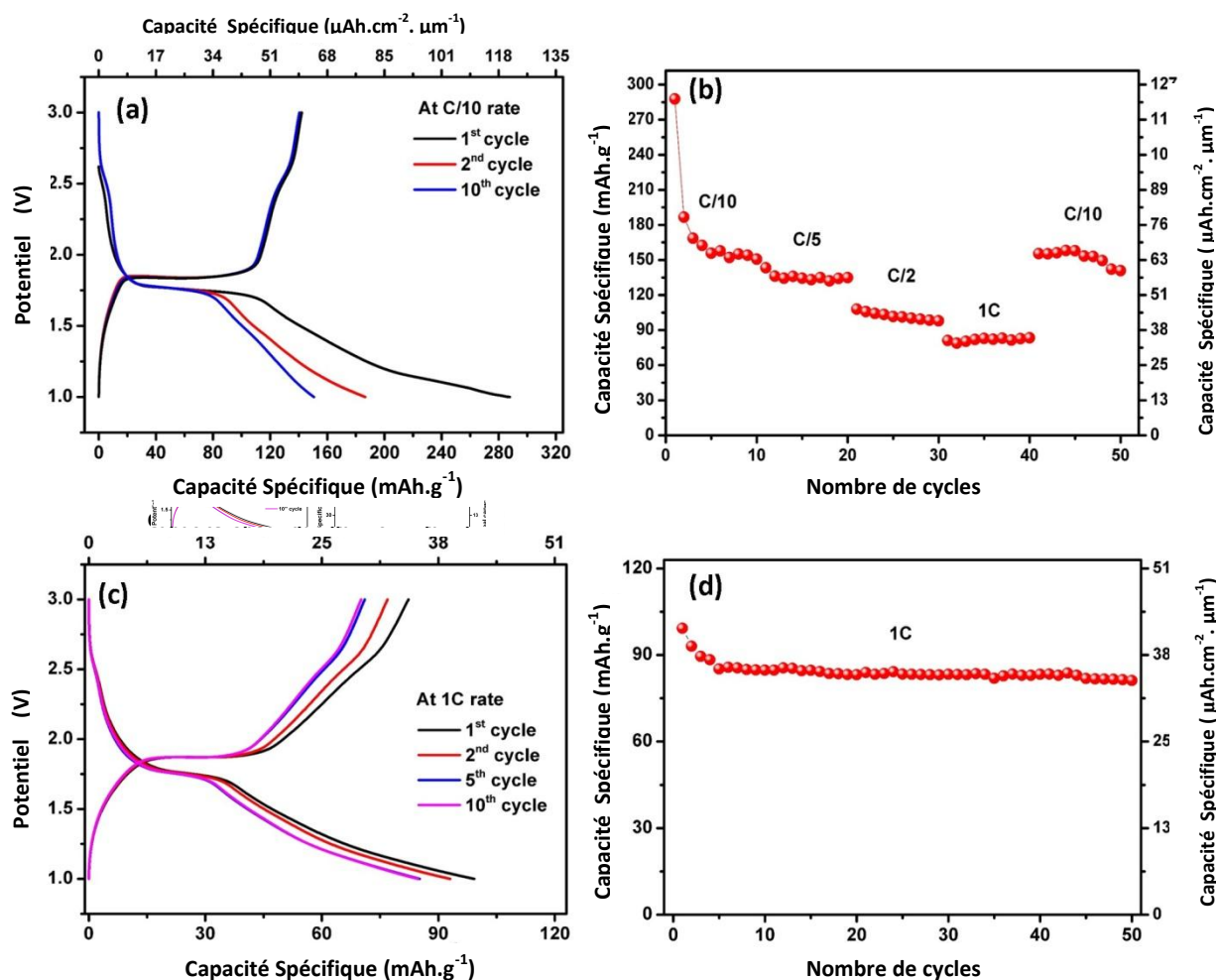
environ 1,89 V vs. Li / Li<sup>+</sup> et un plateau de décharge à environ 1,75 V vs. Li / Li<sup>+</sup> avec une polarisation élevée de 0,14 V à C / 10 sont obtenus pour le TiO<sub>2</sub> NTs auto-organisés synthétisés dans une solution l'EG contenant 1 wt% H<sub>2</sub>O et 2 wt% NH<sub>4</sub>F.

Par ailleurs, la plus petite différence entre les plateaux de charge et de décharge indique une meilleure cinétique de réaction de l'électrode et de meilleures performances. L'insertion réversible des ions lithium dans le TiO<sub>2</sub> NTs peut être écrite selon l'équation (14) [58]



Le calcul de la valeur moyenne entre les plateaux de charge et de décharge permet de déterminer le potentiel de travail (potentiel de fonctionnement) de la cellule est d'environ 1,80 V vs. Li / Li<sup>+</sup>. Le grand potentiel de travail des NTs est un avantage pour éviter la réduction d'électrolyte (c.à.d. la décomposition de l'électrolyte) et limiter la formation d'une couche d'interphase d'électrolyte solide (Solid Electrolyte Interphase« SEI ») à la surface de l'électrode [59].

La réaction électrochimique à l'anode est basée sur la réduction de Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> et l'insertion des ions lithium (Li<sup>+</sup>) dans le TiO<sub>2</sub> NTs. Les ions lithium peuvent être insérés de manière réversible dans l'anatase TiO<sub>2</sub> pour former la molécule Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>2</sub>, donnant une capacité spécifique théorique de 168 mAh.g<sup>-1</sup>, alors que la capacité théorique de TiO<sub>2</sub> NTs amorphes est de 335 mAh.g<sup>-1</sup> pour l'insertion d'un ion Li par unité de Ti [60]. Dans cette étude, les capacités initiales de décharge et de charge des électrodes obtenues sont de 288 mAh.g<sup>-1</sup> (122 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>) et de 142 mAh.g<sup>-1</sup> (60 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>), correspondant aux coefficients d'insertion du lithium de 0,86 et 0,42, respectivement avec un rendement coulombique initial relativement faible de 49,30%. Une forte capacité de anatase-TiO<sub>2</sub> NTs au cours des premiers cycles initiaux est probablement due à la présence des nanotubes amorphes [57].



**Figure III.28.** Profil de charge-décharge des oxydes mixtes nanotubulaires- anatase cultivé sur l'alliage TA6V au taux C/10 (A) et capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à multiples taux-C (B), Profil de charge-décharge des oxydes mixtes nanotubulaires- anatase cultivé sur l'alliage TA6V au taux 1C (C) et performances de cyclage de l'électrode -anatase sur l'alliage TA6V à la vitesse 1C (D).

Pour les cycles suivants, les valeurs de capacité de décharge enregistrées au 2<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> cycles sont 186 et 150 mAh.g<sup>-1</sup> avec une efficacité coulombique améliorée de 76,34 et 94,67%, respectivement. La diminution de la capacité du 2<sup>ème</sup> au 10<sup>ème</sup> cycle peut être attribuée à une réaction irréversible des ions Li<sup>+</sup> avec la molécule OH présents à la surface des NTs [61]. En outre, la perte de capacité initiale peut également être provoquée par la réaction interfaciale entre les traces d'eau résiduelles à la surface des NTs et le sel de lithium de l'électrolyte LiPF<sub>6</sub>, associée à la présence de défauts structuraux [62, 63]. Cependant, la

rétenion de cyclage s'améliore de manière continue après les premiers cycles, l'efficacité coulombique se rapprochant de 100%.

Les cellules ont été cyclées à multiples taux-C comme présenté sur la figure III.28B. L'électrode de travail donne une capacité stable de  $150 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $63 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) à C / 10,  $134 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $56 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) à C / 5,  $101 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $43 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) à C / 2 et  $83 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $35 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) à 1C. La capacité peut être récupérée après le cyclage à C / 10 sur 50 cycles. Nous avons noté que la perte de capacité à C / 10 après cyclage à des cinétiques rapides est attribuée à la migration dur des ions  $\text{Li}^+$  dans le système nanotubulaire en raison de la présence d'autres phases cristallines ( $\text{VO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Cependant, on peut observer que la capacité des deux derniers cycles est suffisamment stable au taux C / 10, nous avons donc supposé que les capacités de décharge se stabilisaient après quelques initiaux cycles. Pour prouver la stabilité au cyclage de l'électrode nanotubulaire, des charges-décharges galvanostatiques ont été réalisées à 1C sur 50 cycles (figures III.28 C et D). Les résultats montrent clairement une bonne stabilité au cyclage des électrodes nanotubulaires pouvant délivrer une capacité réversible de  $82 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $34 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ).

### IV. Dopage des nanotubes de $\text{TiO}_2$

Dans cette partie, on présente les résultats obtenues sur le teste de dopage de  $\text{TiO}_2$  NTs avec le Fer.

Les nanotubes de dioxyde de titane peuvent être utilisés dans une large gamme d'application en raison de leurs propriétés intéressantes, telles que : un rendement élevé de conversion d'énergie solaire en électricité « effet photovoltaïque », de sa bonne stabilité chimique, une résistance de corrosion élevé et moins coûteux [64-65]. Cependant, la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  (anatase=3,2 eV) limite l'efficacité d'absorption des photons réduisant ainsi le rendement de conversion. Le  $\text{TiO}_2$  absorbe uniquement les photons UV qui ne représentent que 4 à 5% de l'énergie solaire [64]. De ce fait, des efforts considérables ont été déployés pour améliorer les propriétés d'absorption jusqu'à le domaine de visible qui représente environ 43% de la lumière solaire.

De nombreuses études ont été consacrées à l'amélioration de l'efficacité photovoltaïque du TiO<sub>2</sub>, telles que le dopage avec d'ions métalliques et la modification de la surface avec des nanoparticules semi-conductrices [66,67]. Comparativement, le dopage de TiO<sub>2</sub> avec des cations de métaux de transition qu'est une stratégie efficace pour augmenter l'efficacité d'absorption. En particulier, le dopage de TiO<sub>2</sub> avec Fe<sup>3+</sup> montre des meilleurs caractéristiques d'absorption de fait que le Fer absorbe la lumière visible. Fan et al. [68] et Sun et al. [69] ont préparé de TiO<sub>2</sub> NTs dopé Fe<sup>3+</sup> par oxydation électrochimique du titane dans une solution contenant les ions fluorure et le nitrate de fer (III). Les résultats obtenus montre que le TiO<sub>2</sub> dopé Fe présente une grande activité d'absorption de la lumière visible et un faible taux de recombinaison des paire électron-trou. Isimjan et al. [70] ont rapporté le dopage de TiO<sub>2</sub> NTs avec Fe-C-N en deux étape par anodisation électrochimique du titane dans une solution à base de glycol contenant 0.38 wt% NH<sub>4</sub>F + 1.79 wt% H<sub>2</sub>O et 0.38 wt% K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Les NTs dopés Fe-C-N illustrent une grande absorption dans la région visible.

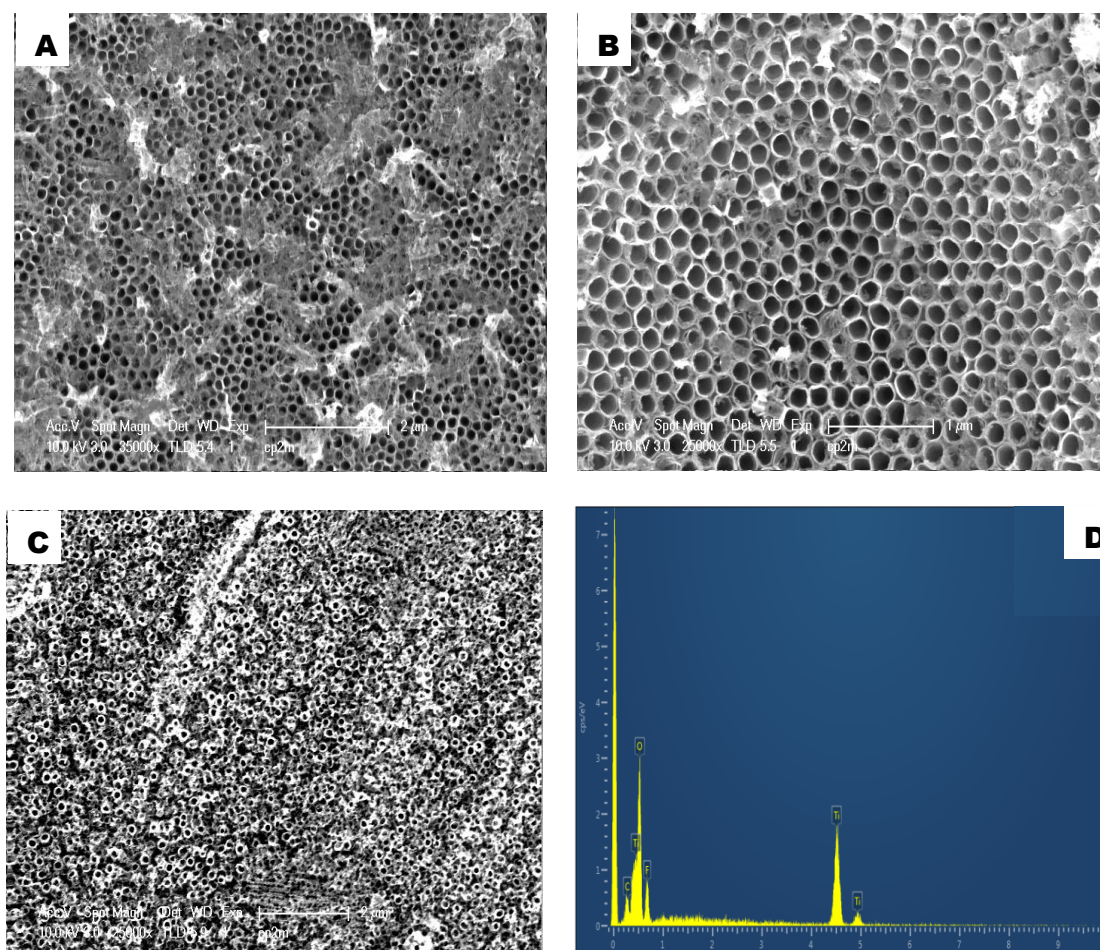
Par ailleurs, le dopage de la nano-architecture de TiO<sub>2</sub> avec des métaux de transition (Fe, Sn,...) a montré des résultats très prometteurs en termes de capacités de stockage à des cinétiques relativement modérées. L'utilisation de TiO<sub>2</sub> NTs dopé en tant que matériau d'anode dans les micro-batteries au lithium conduit à des cellules présentant une faible autodécharge et élimine le risque de surcharge grâce au haut potentiel de fonctionnement (1.72 V vs. Li<sup>+</sup>/Li). Kyeremateng et al.[71] ont montré que les NTs TiO<sub>2</sub> dopées Sn révèlent des performances électrochimiques améliorées par rapport au TiO<sub>2</sub> NTs non dopées. Djenizian et al.[72] ont rapporté la fabrication de TiO<sub>2</sub> NTs auto-supportés dopés au Nb par anodisation d'alliages Nb/Ti pour une utilisation dans les micro-batteries au lithium. Une augmentation de la capacité spécifique a été observée avec l'augmentation de la concentration de dopant Nb. En effet, la composition TiO<sub>2</sub> NTs dopé à 10% Nb présentait une capacité de premier cycle de 200 mAh.g<sup>-1</sup> par rapport au TiO<sub>2</sub> NTs qu'est de 115 mAh.g<sup>-1</sup> à un taux C/10.

Dans la présente partie, on évoque les résultats de teste effectuées sur le dopage de TiO<sub>2</sub> NTs à l'aide d'un procédé d'anodisation électrochimique de Ti à 60 V pendant 3 heures. La solution d'anodisation est à base de fluorure d'EG et/ou de glycérol contenant différents teneurs en Ferricyanure de potassium « FeK<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub> » (9,16 et 27 mM).

La figure III.29 illustre les images MEB de TiO<sub>2</sub> NTs synthétisés dans un électrolyte organique à différents teneurs en FeK<sub>3</sub>(CN)<sub>6</sub>. On peut constater à partir des images MEB,

qu'une structure NTs bien séparée et ordonnée avec une distribution homogène le long de la surface est obtenue à différents concentration de  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$ .

Les NTs développés dans l'EG contenant 9 mM  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$  (Fig III.29A) révèlent un diamètre interne  $\approx 167$  nm. En augmentant la concentration à 16 mM  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$  (Fig III.29B), les paramètres morphologiques ont été considérablement améliorés avec un grand rapport d'aspect nanotubulaire. Par ailleurs, l'anodisation dans le glycérol contenant 27 mM  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$  (Fig III.29C), provoque une dégradation de la structure nanotubulaire. La différence morphologique entre les échantillons peut être causée par la présence de Ferricyanure de potassium et/ou la viscosité élevée d'EG qui favorise la diffusion des espèces présents dans la solution, ce qui se traduit par la formation de  $\text{TiO}_2$  NTs avec différents paramètres morphologiques.



**Figure III.29.** Images MEB des  $\text{TiO}_2$  NTs développés dans le fluorure d'EG contenant : 9 (A) et 16 (B) mM  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$ . Images MEB des  $\text{TiO}_2$  NTs développés dans le fluorure de glycérol contenant 27 mM  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$  (C). Spectre EDS de Ti anodisé dans un électrolyte au fluorure d'EG contenant 9 mM  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$  (D).

La figure III.23 présente le spectre EDS d'échantillon de Ti anodisé dans le fluorure d'EG contenant 9 mM  $\text{FeK}_3(\text{CN})_6$ . L'analyse EDS révèle la présence des pics relative au Ti, O avec quelques traces de Fluore et de carbone provenant de la solution d'anodisation indiquant ainsi que ces ions ont été incorporés dans la matrice de  $\text{TiO}_2$ . De plus, le spectre EDS ne donne aucune information sur la présence de Fer (même on augmentant la concentration) ce qui permet de déduire que ce matériau n'est pas substitué avec les cations  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ .

De ces résultats obtenus, l'incorporation des ions de Fer dans la matrice de  $\text{TiO}_2$  nécessite peut être une augmentation de concentration de Ferricyanure de potassium ou bien l'augmentation de la durée de traitement chimique.

### V. Conclusion

Des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  et d'oxydes mixtes ont été élaborés avec succès par anodisation électrochimique d'échantillons de titane et d'alliage de titane Ti-6Al-4V respectivement. Plusieurs paramètres de synthèses ont été utilisés pour mettre en évidence leurs impacts sur la formation de la structure nanotubulaire. Les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électroniques de  $\text{TiO}_2$  et d'oxydes mixtes nanotubulaires ont été étudiées dans ce chapitre. Les couches nanotubulaires cultivés sur Ti sont caractérisées par des propriétés morphologiques qui dépendent des conditions de synthèse. Le diamètre des tubes varie linéairement avec la tension d'anodisation tandis que la longueur des tubes est affectée beaucoup plus par l'augmentation de temps de maintien. De plus, l'anodisation dans un électrolyte organique ou aqueux influe considérablement sur le mécanisme de croissance de la structure. Par ailleurs, la synthèse des nanotubes à partir d'alliage Ti-6Al-4V présente des résultats prometteurs augmentent l'intérêt de les utiliser dans plusieurs champs d'application (photocatalysis, photovoltaïque...etc). L'utilisation d'oxydes mixtes nanotubulaires comme électrode de travail dans les cellules de tests type Swagelock a révélé de bonnes et stables performances électrochimiques attribuées aux propriétés du matériau. L'électrode nanotubulaire montre une bonne stabilité au cyclage pouvant délivrer une capacité réversible de  $82 \text{ mAh.g}^{-1}$  à 1C sur 50 cycles.

### VI. Références chapitre III

- [1] Kontos, A. G., Kontos, A. I., Tsoukleris, D. S., Likodimos, V., Kunze, J., Schmuki, P., et Falaras, P. Photo-induced effects on self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: the influence of surface morphology. *Nanotechnology*, 20(4), 045603. (2008).
- [2] Noeiaghahi, T., Yun, J. H., Nam, S. W., Zoh, K. D., Gomes, V. G., Kim, J. O., et Chae, S. R., The influence of geometrical characteristics on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for degradation of refractory organic pollutants in wastewater. *Water Science and Technology*, 71(9), 1301-1309. (2015).
- [3] Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., et Chong, W. T., A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 481, 127-142. (2014).
- [4] Bauer, S., Kleber, S., et Schmuki, P., TiO<sub>2</sub> nanotubes: Tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 8(8), 1321-1325. (2006).
- [5] Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., et Dickey, E. C., Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331-3334. (2001).
- [6] Macak, J. M., Hildebrand, H., Marten-Jahns, U., et Schmuki, P., Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2), 254-266. (2008).
- [7] Schultze, J. W., et Lohrengel, M. M., Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2499-2513. (2000).
- [8] Lim, J. H., et Choi, J., Titanium Oxide Nanowires Originating from Anodically Grown Nanotubes: The Bamboo-Splitting Model. *Small*, 3(9), 1504-1507. (2007).
- [9] Naduvath, J., Bhargava, P., et Mallick, S., Mechanism of titania nanoglass formation during anodization. *Chemical Physics Letters*, 626, 15-19. (2015).

- [10] Wu, Z., Guo, S., Wang, H., et Liu, Y., Synthesis of immobilized TiO<sub>2</sub> nanowires by anodic oxidation and their gas phase photocatalytic properties. *Electrochemistry Communications*, 11(8), 1692-1695. (2009).
- [11] Wang, J., et Lin, Z., Freestanding TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization. *Chemistry of Materials*, 20(4), 1257-1261. (2008).
- [12] Haring, A., Morris, A., et Hu, M., Controlling morphological parameters of anodized titania nanotubes for optimized solar energy applications. *Materials*, 5(10), 1890-1909. (2012).
- [13] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., et Schmuki, P., TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1-2), 3-18. (2007).
- [14] Sohn, Y. S., Smith, Y. R., Misra, M., et Subramanian, V. R., Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(3-4), 372-378. (2008).
- [15] Liu, S., Yu, J., et Jaroniec, M., Anatase TiO<sub>2</sub> with dominant high-energy {001} facets: synthesis, properties, and applications. *Chemistry of Materials*, 23(18), 4085-4093. (2011).
- [16] Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., et Dickey, E. C., Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 18(1), 156-165. (2003).
- [17] Zhao, J., Wang, X., Sun, T., et Li, L., Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, 434, 792-795. (2007).
- [18] Lockman, Z., Sreekantan, S., Ismail, S., Schmidt-Mende, L., et MacManus-Driscoll, J. L., Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2), 359-364. (2010).
- [19] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., et Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96. (1995).

- [20] Sun, Z., Kim, J. H., Liao, T., Zhao, Y., Bijarbooneh, F., Malgras, V., et Dou, S. X., Continually adjustable oriented 1D TiO<sub>2</sub> nanostructure arrays with controlled growth of morphology and their application in dye-sensitized solar cells. *CrystEngComm*, 14(17), 5472-5478. (2012).
- [21] Acevedo-Peña, P., et González, I., Relation between morphology and photoelectrochemical performance of TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays grown in ethylene glycol/water. *Procedia Chemistry*, 12, 34-40. (2014).
- [22] Roy, P., Berger, S., et Schmuki, P., TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904-2939. (2011).
- [23] Borràs-Ferrís, J., Sánchez-Tovar, R., Blasco-Tamarit, E., Fernández-Domene, R. M., et Garcia-Anton, J., Effect of Reynolds number and lithium cation insertion on titanium anodization. *Electrochimica Acta*, 196, 24-32. (2016).
- [24] Sánchez-Tovar, R., Fernández-Domene, R. M., García-García, D. M., et García-Antón, J., Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization. *Journal of Power Sources*, 286, 224-231. (2015).
- [25] Wang, D., Zhang, X., Sun, P., Lu, S., Wang, L., Wang, C., et Liu, Y., Photoelectrochemical water splitting with rutile TiO<sub>2</sub> nanowires array: synergistic effect of hydrogen treatment and surface modification with anatase nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 130, 290-295. (2014).
- [26] Yahia, S. A. A., Hamadou, L., Kadri, A., Benbrahim, N., et Sutter, E. M. M., Effect of anodizing potential on the formation and EIS characteristics of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(4), K83-K92. (2012).
- [27] Barsoukov, E., et Macdonald, JR., Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications. 2nd Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, (2005).
- [28] Lvovich, VF., Impedance Spectroscopy - Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. Hoboken: John Wiley & Sons, 368, (2012).

- [29] Sun, Y., Wang, G., et Yan, K., TiO<sub>2</sub> nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(24), 15502-15508. (2011).
- [30] Crawford, G. A., Chawla, N., Das, K., Bose, S., et Bandyopadhyay, A., Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium substrate. *Acta Biomaterialia*, 3(3), 359-367. (2007).
- [31] Li, Y., Yu, H., Zhang, C., Song, W., Li, G., Shao, Z., et Yi, B., Effect of water and annealing temperature of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell. *Electrochimica Acta*, 107, 313-319. (2013).
- [32] Kulkarni, M., Mazare, A., Schmuki, P., et Igljic, A., Influence of anodization parameters on morphology of TiO<sub>2</sub> nanostructured surfaces. *Advanced Material Letters*, 7(1), 23-28. (2016).
- [33] Shankar, K., Mor, G. K., Prakasam, H. E., Yoriya, S., Paulose, M., Varghese, O. K., et Grimes, C. A., Highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, 18(6), 065707. (2007).
- [34] Wang, X., Li, Y., Song, H., Huang, Y., Su, R., et Besenbacher, F., Fluoride concentration controlled TiO<sub>2</sub> nanotubes: the interplay of microstructure and photocatalytic performance. *Rsc Advances*, 6(22), 18333-18339. (2016).
- [35] Liu, R., Qiang, L. S., Yang, W. D., et Liu, H. Y., The effect of calcination conditions on the morphology, the architecture and the photo-electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1458-1467. (2013).
- [36] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Ghicov, A., et Schmuki, P., Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH<sub>4</sub>F solutions. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 75(4), 928-933. (2005).
- [37] Matykina, E., Hernandez-López, J. M., Conde, A., Domingo, C., De Damborenea, J. J., et Arenas, M. A., Morphologies of nanostructured TiO<sub>2</sub> doped with F on Ti-6Al-4V alloy. *Electrochimica Acta*, 56(5), 2221-2229. (2011).

- [38] Moravec, H., Vandrovčova, M., Chotova, K., Fojt, J., Pruchova, E., Joska, L., et Bacakova, L., Cell interaction with modified nanotubes formed on titanium alloy Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering: C*, 65, 313-322. (2016).
- [39] Fraoucene, H., Hatem, D., Vacandio, F., et Pasquinelli, M., Morphology and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays Synthesized by Electrochemical Method. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 9(1), 121-127. (2019).
- [40] Ortiz, G. F., Hanzu, I., Knauth, P., Lavela, P., Tirado, J. L., et Djenizian, T., TiO<sub>2</sub> nanotubes manufactured by anodization of Ti thin films for on-chip Li-ion 2D microbatteries. *Electrochimica Acta*, 54(17), 4262-4268. (2009).
- [41] Gibran, K., et Ibadurrahman, M., Effect of electrolyte type on the morphology and crystallinity of TiO<sub>2</sub> nanotubes from Ti-6Al-4V anodization. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 105, No. 1, p. 012038). IOP Publishing. (2018, January).
- [42] Jo, C. I., Jeong, Y. H., Choe, H. C., et Brantley, W. A., Hydroxyapatite precipitation on nanotubular films formed on Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications. *Thin Solid Films*, 549, 135-140. (2013).
- [43] Li, L., Liu, C. Y., et Liu, Y., Study on activities of vanadium (IV/V) doped TiO<sub>2</sub> (R) nanorods induced by UV and visible light. *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 551-557. (2009).
- [44] Tang, D., Wang, Y., Zhao, Y., Yang, Y., Zhang, L., et Mao, X., Effect of the composition of Ti alloy on the photocatalytic activities of Ti-based oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Applied Surface Science*, 319, 181-188. (2014).
- [45] Li, L., Liu, C. Y., et Liu, Y., Study on activities of vanadium (IV/V) doped TiO<sub>2</sub> (R) nanorods induced by UV and visible light. *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 551-557. (2009).
- [46] Nešić, J., Manojlović, D. D., Anđelković, I., Dojčinović, B. P., Vulić, P. J., Krstić, J., et Roglić, G. M., Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum and vanadium co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> for azo-dye degradation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378, 67-75. (2013).

- [47] Chen, Y. W., Chang, J. Y., et Moongraksathum, B., Preparation of vanadium-doped titanium dioxide neutral sol and its photocatalytic applications under UV light irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 52, 140-146. (2015).
- [48] Luo, B., Yang, H., Liu, S., Fu, W., Sun, P., Yuan, M., Zhang, Y., et Liu, Z., Fabrication and characterization of self-organized mixed oxide nanotube arrays by electrochemical anodization of Ti–6Al–4V alloy. *Materials Letters*, 62(30), 4512-4515. (2008).
- [49] Li, Z., Ding, D., Liu, Q., et Ning, C., Hydrogen sensing with Ni-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Sensors*, 13(7), 8393-8402. (2013).
- [50] Gu, D. E., Yang, B. C., et Hu, Y. D., A novel method for preparing V-doped titanium dioxide thin film photocatalysts with high photocatalytic activity under visible light irradiation. *Catalysis Letters*, 118(3-4), 254-259. (2007).
- [51] Zhou, W., Liu, Q., Zhu, Z., et Zhang, J., Preparation and properties of vanadium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(3), 035301. (2010).
- [52] Heinze, J., Cyclic voltammetry—“electrochemical spectroscopy”. New analytical methods (25). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23(11), 831-847. (1984).
- [53] Li, H., Martha, S. K., Unocic, R. R., Luo, H., Dai, S., et Qu, J., High cyclability of ionic liquid-produced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 218, 88-92. (2012).
- [54] Plylahan, N., Demoulin, A., Lebouin, C., Knauth, P., et Djenizian, T., Mechanism study of Li<sup>+</sup> insertion into titania nanotubes. *RSC Advances*, 5(36), 28474-28477. (2015).
- [55] Mai, L., Xu, L., Han, C., Xu, X., Luo, Y., Zhao, S., et Zhao, Y., Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries. *Nano letters*, 10(11), 4750-4755. (2010).
- [56] Mattelaer, F., Geryl, K., Rampelberg, G., Dendooven, J., et Detavernier, C., Amorphous and crystalline vanadium oxides as high-energy and high-power cathodes for three-dimensional thin-film lithium ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 9(15), 13121-13131. (2017).

- [57] Prosini, P. P., Cento, C., et Pozio, A., Lithium-ion batteries based on titanium oxide nanotubes and  $\text{LiFePO}_4$ . *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(3), 795-804. (2014).
- [58] Djenizian, T., Hanzu, I., et Knauth, P., Nanostructured negative electrodes based on titania for Li-ion microbatteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 9925-9937. (2011).
- [59] Xu, J., Jia, C., Cao, B., et Zhang, W. F., Electrochemical properties of anatase  $\text{TiO}_2$  nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica acta*, 52(28), 8044-8047. (2007).
- [60] Auer, A., Steiner, D., Portenkirchner, E., et Kunze-Liebhäuser, J., Nonequilibrium Phase Transitions in Amorphous and Anatase  $\text{TiO}_2$  Nanotubes. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5), 1924-1929. (2018).
- [61] Ferrari, I. V., Braglia, M., Djenizian, T., Knauth, P., et Di Vona, M. L., Electrochemically engineered single Li-ion conducting solid polymer electrolyte on titania nanotubes for microbatteries. *Journal of Power Sources*, 353, 95-103. (2017).
- [62] Hanzu, I., Djenizian, T., et Knauth, P., Electrical and point defect properties of  $\text{TiO}_2$  nanotubes fabricated by electrochemical anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5989-5996. (2011).
- [63] Chung, D. Y., Chung, Y. H., Kim, S., Lim, J. W., Lee, K. J., Jung, N., Shin, H., Kim, O.H., Kim, H., Yoo, S. J., et Sung, Y. E., Understanding Interface between Electrode and Electrolyte: Organic/Inorganic Hybrid Design for Fast Ion Conductivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(17), 9169-9176. (2015).
- [64] Momeni, M. M., Ghayeb, Y., et Davarzadeh, M. Single-step electrochemical anodization for synthesis of hierarchical  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  nanotube arrays on titanium foil as a good photoanode for water splitting with visible light. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 739, 149-155. (2015).
- [65] Momeni, M. M., et Ghayeb, Y. Visible light-driven photoelectrochemical water splitting on  $\text{ZnO-TiO}_2$  heterogeneous nanotube photoanodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(6), 557-566. (2015).

- [66] Momeni, M. M., Ghayeb, Y., et Davarzadeh, M. Electrochemical construction of different titania–tungsten trioxide nanotubular composite and their photocatalytic activity for pollutant degradation: a recyclable photocatalysts. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(3), 1560-1567. (2015).
- [67] Shankar, K., Tep, K. C., Mor, G. K., et Grimes, C. A. An electrochemical strategy to incorporate nitrogen in nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films: modification of bandgap and photoelectrochemical properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(11), 2361. (2006).
- [68] Fan, X., Fan, J., Hu, X., Liu, E., Kang, L., Tang, C., Ma, Y., Wu, H., et Li, Y. Preparation and characterization of Ag deposited and Fe doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photocatalytic hydrogen production by water splitting. *Ceramics International*, 40(10), 15907-15917. (2014).
- [69] Sun, L., Li, J., Wang, C. L., Li, S. F., Chen, H. B., et Lin, C. J. An electrochemical strategy of doping Fe<sup>3+</sup> into TiO<sub>2</sub> nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(10), 1875-1880. (2009).
- [70] Isimjan, T. T., El Ruby, A., Rohani, S., et Ray, A. K. The fabrication of highly ordered and visible-light-responsive Fe–C–N-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Nanotechnology*, 21(5), 055706. (2009).
- [71] Kyeremateng, N. A., Vacandio, F., Sougrati, M. T., Martinez, H., Jumas, J. C., Knauth, P., et Djenizian, T. Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries. *Journal of Power Sources*, 224, 269-277. (2013).
- [72] Djenizian, T., Cottineau, T., Keller, V., Salian, G., et Lebouin, C. Niobium Alloying of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes As an Anode for Lithium-Ion Micro Batteries. In Meeting Abstracts (No. 3, pp. 399-399). The Electrochemical Society. Avril 2018.

# **Conclusion générale**

---

## **Conclusion générale**

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse, s'est focalisé sur l'étude de la nanoarchitecture auto-organisée de TiO<sub>2</sub> et le développement d'électrode négative lithiée composée d'oxydes mixtes NTs en s'appuyant sur l'anodisation d'alliage de titane Ti-6Al-4V. Le travail réalisé est en vue de l'utilisation de ce type d'électrode dans les demi-cellules de tests au lithium type Swagelok.

La première partie de notre travail était essentiellement axée sur l'élaboration de TiO<sub>2</sub> NTs par le processus d'anodisation électrochimique de titane tout en optimisant les paramètres de synthèse telle que, la tension d'anodisation, le temps de maintien, la teneur en H<sub>2</sub>O et le type d'électrolyte. Les TiO<sub>2</sub> NTs obtenus révèlent des propriétés intéressantes avec un important rapport d'aspect.

La corrélation entre les aspects dimensionnels liés aux conditions de synthèse, et les propriétés physiques des TiO<sub>2</sub> NTs a été bien établie. En effet, les analyses MEB effectuées ont montré que les NTs sont caractérisés par des propriétés morphologiques différentes. Une structure nanotubulaires parfaite, ordonnée et régulière avec des parois lisses et une longueur des tubes d'environ **16,1 µm** a été obtenue à une tension d'anodisation de 60 V pendant 3 h dans le fluorure d'éthylène glycol (EG). Par contre, une couche poreuse sous forme d'un nid d'abeilles est obtenue pendant 60 min d'anodisation à 60 V avec un diamètre des pores d'environ **80 nm**. Une teneur en eau de 20 wt% dans la solution d'anodisation, conduit à la détérioration complète de la structure nanotubulaire avec une diminution considérable de la longueur des NTs jusqu'à 1,31 µm, dû à l'augmentation de la vitesse de dissolution chimique de TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'anodisation de Ti dans des solutions aqueuses à base de sulfate d'ammonium (1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et le sulfate de sodium (1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) permet d'obtenir une structure nanotubulaire irrégulière, moins ordonnée avec un faible rapport d'aspect dû à l'effondrement partiel des parois de tubes causé par la dissolution excessive des tubes à travers les ions fluorures. Une quantité optimale d'ions fluorures de 0,5 wt% NH<sub>4</sub>F dans les deux solutions et pendant 1 h d'anodisation conduit à la formation des NTs caractérisés par un diamètre d'environ **64** et **83 nm** respectivement.

Les couches de TiO<sub>2</sub> NTs formées présentent une structure cristallographique amorphe après anodisation quelles que soient les conditions de synthèse. Le recuit thermique à 500°C pendant 3 h permet de transformer la structure amorphe en structure cristalline sous forme de TiO<sub>2</sub>-anatase.

L'activité d'absorption optique de TiO<sub>2</sub> NTs-anatase synthétisés dans l'EG à 60 V pendant 3h, est nettement améliorée dans le domaine du visible avec une largeur de bande d'environ **2.25 eV** suite à la structure ordonnée, régulière qui favorise le transfert 1D le long du tube et l'augmentation de la surface spécifique active. Une augmentation de gap optique jusqu'à **3.11 eV** due à la déformation de la structure nanotubulaire est obtenue pour le film synthétisé avec une teneur de 20 wt% H<sub>2</sub>O dans la solution d'anodisation.

Afin d'améliorer les propriétés globales des nanotubes en vue d'une utilisation dans les micro-batteries au lithium, une attention particulière est portée à la synthèse des structures NTs sur l'alliage de titane Ti-6Al-4V (TA6V) qui constitue l'objet de la deuxième partie de notre travail. Des différences significatives dans la structure morphologique des oxydes mixtes NTs sont obtenues par anodisation d'alliage TA6V à 60 V pendant 3 h dans le fluorure d'EG à diverses teneurs en eau (2, 5, 10, 15 et 20 wt% H<sub>2</sub>O). À faible teneur en eau, une structure en nid d'abeilles et poreuse se forme en raison de la présence des phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ) dans l'alliage TA6V entraînant une gravure non uniforme. De manière remarquable, des oxydes mixtes (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ou VO<sub>2</sub>) NTs auto-organisés sont développés de manière uniforme à travers les phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ) à 20 wt% H<sub>2</sub>O. Les nanotubes sont obtenus le long de la surface sont caractérisés par un diamètre interne qui varie entre **97** et **206 nm** et une longueur de **1,25  $\mu$ m**.

Les couches NTs recuit à 500°C pendant 3 h se cristallisent en forme anatase. Le film anodisé dans 20 wt% H<sub>2</sub>O et recuit, offre une faible valeur de bande interdite égale à **2.25 eV** en raison de la présence d'oxyde de vanadium dans la structure qui élargit le seuil de longueur d'onde d'absorption dans la zone visible d'environ **410 nm**. Ce résultat est très attrayant ouvre la voie à l'utilisation de ce matériau pour les cellules solaires.

Finalement, l'accent est mis sur la possibilité d'utiliser ce matériau en tant qu'électrode négative dans les micro-batteries au lithium. Les performances électrochimiques de ces oxydes mixtes nanotubulaires sont étudiées à travers les cellules de tests au lithium. Le cyclage voltamétrie (CV) effectuée dans la fenêtre de potentiel **1–3 V** à différentes vitesses de

balayage (**0.05, 0.1 et 0.5 mV.s<sup>-1</sup>**) montre l'apparition des pics cathodiques et anodiques, correspondant à l'insertion et à l'extraction du lithium dans le film TiO<sub>2</sub>–anatase quelle que soit la vitesse de balayage. De plus les pics principaux, une paire des pics apparue dans le potentiel de réduction et d'oxydation à environ **2.55 V vs Li / Li<sup>+</sup>** due à la présence d'un oxyde de vanadium électrochimiquement actif, tel que la phase VO<sub>2</sub>. Les courbes CV révèlent un équilibre électrochimique avec une bonne stabilité de l'électrode attestée par l'absence de décalage de pic jusqu'au **10<sup>ème</sup> cycle** à différentes vitesses de balayage.

Les tests de charge / décharge galvanostatiques de l'empilement **Li/LiPF6/NTs** ont révélés des résultats intéressants à différents taux de charge. Une cinétique de charge et de décharge irréversible est obtenue lors de premier cycle à **C/10** dans la fenêtre de potentiel [**1,77 à 1**] V avec un faible rendement coulombique initial de **49,30%**. Ce comportement est probablement dû à la présence de la structure amorphe dans le réseau nanotubulaires.

L'électrode nanotubulaire d'oxydes mixtes présente un potentiel de fonctionnement élevé d'environ **1,80 V vs. Li / Li<sup>+</sup>** qui est supérieure à l'électrode TiO<sub>2</sub> NTs (environ **1,72 V** par rapport à **Li<sup>+</sup> / Li**). Ce résultat est très attrayant de point de vue économique, il fournit aux cellules électrochimiques une faible autodécharge et élimine le risque de surcharge. De plus, la tension de fonctionnement élevée présente l'avantage d'une décomposition négligeable de l'électrolyte.

L'électrode lithiée nanotubulaire illustre une bonne stabilité au cyclage et elle délivre une capacité de **82 mAh.g<sup>-1</sup> (34 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>)** à une vitesse de **1C** sur **50 cycles**. Par ailleurs, la présence d'oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium indique que le processus de lithiation peut être étendu avec succès dans le TiO<sub>2</sub> NTs auto-supportés.

En termes de perspectives, il serait intéressant l'amélioration des performances électrochimiques globales de TiO<sub>2</sub> NTs cultivés sur l'alliage TA6V à travers la synthèse à différents conditions. L'utilisation d'électrolyte solide/polymère combiné avec d'autres matériaux cathodiques est l'une des pistes dans la recherche de meilleures performances pour une micro-batterie 3D complète au lithium-ion. De plus, la décoration de la nanoarchitecture de TiO<sub>2</sub> NTs avec des nanoparticules s'avère très prometteuse et présente un grand intérêt tout en donnant des perspectives intéressantes dans le stockage d'énergie.