

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE
FILIÈRE : CHIMIE
SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

THÈME

Élaboration des électrodes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ par voie électrochimique et évaluation de leurs performances en photoélectrochimie et en stockage d'énergie.

Présenté par :

- Mlle OSMANI Imane

Mémoire soutenu publiquement, le **01/07/2025** devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
MEZGHERANE Lamia	Professeur	UMMTO	Président
MELIL Baya	Professeur	UMMTO	Examineur
REKEB Leyla	MCB	UMMTO	Encadrant
BOUDINAR Salem	MCA	UMMTO	Co-encadrant

Promotion : 2024-2025

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir donné la santé, la patience et la force d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Madame Rekeb Leyla**, enseignante-chercheuse et directrice de ce mémoire, pour son encadrement rigoureux, ses conseils scientifiques avisés, sa disponibilité et son accompagnement tout au long de ce travail. Son expertise et sa pédagogie ont été déterminantes pour la progression et la finalisation de ce projet.

Mes remerciements s'adressent également à **Monsieur Boudinar Salem**, mon co-encadrant, pour son accompagnement technique, ses remarques pertinentes et son soutien tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement **Monsieur Tahar Merzouk**, ingénieur du laboratoire, pour son aide précieuse.

Je remercie également **Madame MELIL Baya** et **Madame Mezeghrane Lamia**, membres du jury, pour l'honneur qu'elles me font d'évaluer ce travail, ainsi que pour l'intérêt qu'elles lui ont porté.

Mes vifs remerciements vont aussi aux **doctorants du laboratoire**, pour leur soutien, leur assistance et leurs échanges enrichissants qui ont favorisé un environnement de travail stimulant.

Enfin, j'adresse ma gratitude à tous les membres du **laboratoire de chimie physique** pour leur accueil, leur disponibilité et leur aide précieuse tout au long de la phase expérimentale

Dédicaces

*Je dédie ce travail, en premier lieu À **mes parents**,
pour leur amour, leur patience et leurs prières constantes, qui ont
toujours été une source de force et de stabilité tout au long de mon
parcours.*

*À mon frère **Abdellah**, à ma sœur **Karima**, et à mon neveu **Zakaria**,
pour leur présence bienveillante, leur soutien et leur confiance
indéfectible.*

*À mes amies chères **Rym, Melissa, Amina, Sihem et Ludmila**,
pour leur amitié précieuse, leur écoute attentive et leur soutien moral
tout au long de cette aventure.*

*À tous ceux qui ont cru en moi,
Ce mémoire est aussi le fruit de votre foi.*

Imane

Table des matières

CHAPITRE I

I. Production de l'hydrogène par photocatalyse	2
II. Stockage électrochimique de l'énergie	3
II.1. Les batteries	3
II.2. Les supercondensateurs	3
II.3. Différence entre batteries et supercondensateurs	4
III. Propriétés électroniques et structurales des matériaux utilisés	5
IV. État de l'art : Association ou dopage de TiO ₂ nanotubulaire avec le fer ou ses oxydes	6
IV.1 Performances en photoélectrochimie et stockage d'énergie	6
IV.1.1 Performances en photoélectrochimie	6
IV.1.2 Performances en stockage de l'énergie	7

CHAPITRE II

I. Fabrication des électrodes Fe/TiO ₂	8
I.1. Fabrication de nanotubes de TiO ₂	8
I.2 Electrodeposition de fer.....	8
II.Méthodes d'élaborations et de caractérisations	9
II.1 Méthodes électrochimiques.....	9
II.1.1 Voltammétrie cyclique	9
II.1.2 Chronoamperometrie	11
II.1.3 Chronopotentiométrie	11
II.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	14
II.1.5 Voltammétrie linéaire	16
II.2 Méthodes (non électrochimique)	17
II.2.1 Microscopie électronique à balayage	17
II.2.2 Spectroscopie Ultraviolet-Visible	17

CHAPITRE III

I. Élaboration et caractérisations des électrodes	18
I.1 Etude voltamétrique.....	18
I.2 Etude chronoampérométrique	19
I.3 Observation visuelle des électrodes avant et après recuit	20
I.4 Observations morphologie par MEB	21
I.5 Propriétés électroniques	23
I.5.1 Détermination des caractéristiques semi-conductrices des électrodes élaborés à partir de l'analyse de la courbe Mott-Schottky.....	24

I.6 Construction du diagramme d'énergie des bandes	26
I.7 Caractérisations optiques	28
I.7.1 Spectres d'absorbance UV-Vis	29
II. Evaluations des performances des électrodes	31
II.1 Activité photoélectrochimique	31
II.1.1 Voltammétrie linéaire	32
II.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	34
II.1.3 Mécanisme proposé pour le transfert de charge	35
II.2 Performances en stockage d'énergie	37
II.2.1 Analyse des courbes de voltampérométrie cyclique	37
II.2.2 Analyse des courbes de charge-décharge galvanostatique	39
II.2.3 Comparaison des capacités spécifiques : CV vs GCD	41
II.2.4 Tests de stabilité	43
II.2.5 Diagramme de Ragone	45
Conclusion générale	46

Liste des abréviations

Ag/AgCl : Électrode au chlorure d'argent.

CV : Voltamétrie cyclique.

ESH : Électrode standard à hydrogène.

ESR : Résistance série équivalente.

FRA : Analyse de réponse en fréquence.

GCD : Charge-décharge galvanostatique.

C₃N-g : g : graphitic (structure graphitique analogue au graphène)

VL : Voltamétrie linéaire.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MCV : Multi-cycles voltampérométriques.

PCE-n : Cellule photoélectrochimique avec photoanode semiconducteur de type n.

NTs : Nanotubes.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

UV-Visible : Ultraviolet visible.

INTRODUCTION

La transition énergétique est aujourd'hui une priorité dans le monde, à cause de l'épuisement des ressources fossiles comme le pétrole et le gaz, du changement climatique et de la nécessité de trouver des solutions plus propres et durables. Pour cela, deux domaines de recherche attirent beaucoup d'attention : la production d'hydrogène à partir de l'eau en utilisant la lumière, et le stockage de l'énergie, afin de mieux exploiter les sources renouvelables comme le soleil et le vent [1].

Dans ces deux domaines, les matériaux semi-conducteurs nanostructurés jouent un rôle très important. Ces matériaux peuvent absorber la lumière, produire des charges électriques, et déclencher des réactions chimiques utiles. Le fait qu'ils soient à l'échelle nanométrique leur donne une grande surface active et de meilleures propriétés. Parmi les matériaux les plus étudiés, on trouve le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de fer (Fe_2O_3), le ZnO, le WO_3 , le Cu_2O , le CdS ou encore le g- C_3N_4 [2].

Aujourd'hui, de nombreux chercheurs dans le monde travaillent à tester différentes électrodes et électrolytes pour trouver les meilleures combinaisons. L'objectif est d'obtenir des dispositifs plus efficaces, stables et durables, capables de produire de l'hydrogène ou de stocker l'énergie dans des batteries et des supercondensateurs [2,3]. Des études récentes montrent par exemple que l'association de matériaux comme TiO_2 et Fe_2O_3 , ZnO et CdS, ou encore g- C_3N_4 et WO_3 donne de meilleurs résultats grâce à leurs propriétés complémentaires [3].

Dans ce travail, nous avons fabriqué et testé des électrodes à base de TiO_2 et d'oxydes de fer, pour deux applications principales. La première est la production d'hydrogène sous lumière, et la seconde concerne le stockage de l'énergie.

Les électrodes ont été préparées et étudiées principalement par des méthodes électrochimiques, qui sont simples, peu coûteuses et efficaces. Nous avons utilisé des techniques comme la voltampérométrie cyclique, la charge-décharge et la mesure d'impédance pour analyser leurs performances. Ce travail s'inscrit dans la recherche actuelle visant à améliorer les matériaux utilisés dans le domaine des énergies renouvelables [2,3].

Chapitre I

Etude Bibliographique

*Dans ce chapitre, nous aborderons d'abord deux axes de recherche majeurs qui suscitent un vif intérêt au sein de la communauté scientifique : la **production d'hydrogène par photocatalyse** et le **stockage électrochimique de l'énergie**. Nous poursuivrons par une analyse des **propriétés optiques et électroniques** des principaux oxydes utilisés dans ces domaines, en particulier le **dioxyde de titane (TiO_2)** et les **oxydes de fer (Fe_2O_3)**. Enfin, nous présenterons les avancées récentes portant sur l'**association du TiO_2 sous forme de nanotubes avec le fer métallique ou ses oxydes**, en vue d'optimiser simultanément la génération d'hydrogène et les performances en stockage d'énergie.*

I. Production de l'hydrogène par photocatalyse

La photocatalyse de l'eau est une méthode durable et prometteuse pour produire de l'hydrogène à partir de l'eau en utilisant la lumière solaire. Elle repose sur l'utilisation de semi-conducteurs photoactifs capables de générer des paires électron-trou sous irradiation. Ces porteurs de charge participent ensuite aux réactions d'oxydation de l'eau (libération de O_2) et de réduction des protons (formation de H_2) (**Figure I.1**).

Parmi ces matériaux, le dioxyde de titane (TiO_2) en phase anatase est l'un des photocatalyseurs les plus étudiés en raison de sa stabilité chimique, de sa non-toxicité et de son faible coût. Cependant, son large gap énergétique ($\sim 3,2$ eV) limite son activité à la lumière ultraviolette (UV), qui ne représente qu'une petite fraction du spectre solaire [4].

Pour étendre l'absorption dans le domaine visible, l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$), avec une bande interdite de $\sim 2,1$ eV, est souvent envisagée. Ce matériau peut absorber efficacement la lumière visible, mais il souffre d'une faible mobilité des charges et d'une courte longueur de diffusion des porteurs, ce qui réduit son rendement global. Plusieurs travaux ont montré que l'association de TiO_2 et de Fe_2O_3 permettait de tirer parti des atouts de chacun : une meilleure absorption spectrale et un transfert de charge plus efficace, réduisant ainsi la recombinaison électron-trou [5].

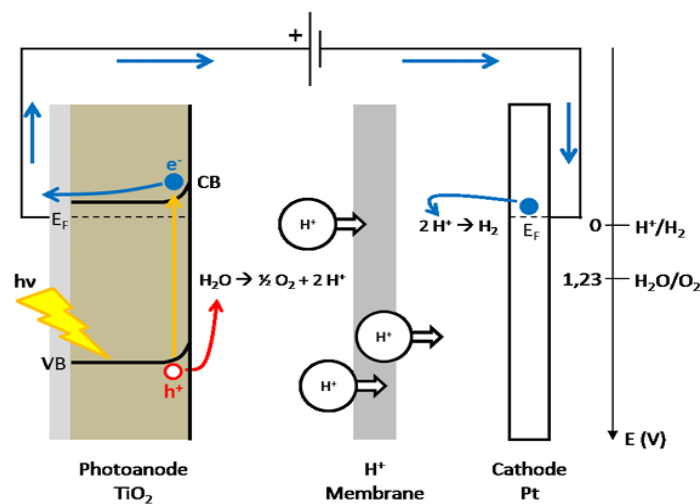


Figure I.1 : Schéma de principe de la cellule photoelectrocatalyse de types n-PEC [6].

II. Stockage électrochimique de l'énergie

Le stockage de l'énergie est un enjeu crucial pour accompagner le développement des énergies renouvelables, souvent intermittentes. Deux grandes technologies se démarquent : les batteries et les supercondensateurs.

II.1. Les batteries

Les batteries, en particulier les accumulateurs lithium-ion, fonctionnent par des réactions d'oxydoréduction impliquant l'insertion/réinsertion réversible d'ions dans les matériaux d'électrode. Elles présentent une grande densité d'énergie (100 à 300 Wh/kg), ce qui les rend idéales pour les applications portables ou de mobilité. En revanche, elles offrent une puissance modérée et une durée de vie limitée. Le TiO_2 , grâce à sa faible expansion volumique, sa structure stable et sa capacité d'intercalation des ions Li^+ , est étudié comme matériau d'anode alternatif [7].

II.2. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs stockent l'énergie soit par adsorption électrostatique (via la formation d'une double couche électrique), soit par des réactions pseudocapacitatives rapides se produisant à la surface des électrodes. Ils se distinguent par une grande densité de puissance (jusqu'à 10 000 W/kg) et une excellente durée de vie cyclique (plus de 100 000 cycles). En revanche, leur densité d'énergie reste limitée, généralement entre 1 et 10 Wh/kg. Pour remédier à cette faiblesse, des matériaux pseudocapacitifs, tels que les oxydes métalliques comme Fe_2O_3 , sont couramment utilisés [8]. On distingue trois grandes catégories de supercondensateurs, selon leur mécanisme de stockage :

- **Les supercondensateurs à double couche électrique (EDLC)**

Ils stockent l'énergie de manière purement électrostatique, sans réaction chimique, par accumulation de charges à l'interface électrode/électrolyte. Les matériaux utilisés sont généralement carbonés (charbon actif, graphène). Ces dispositifs offrent une très haute densité de puissance, une stabilité remarquable et une durée de vie exceptionnelle (> 100 000 cycles), mais leur densité d'énergie reste relativement faible (1–10 Wh/kg).

- **Les supercondensateurs pseudocapacitifs**

Leur fonctionnement repose sur des réactions d’oxydo-réduction rapides se produisant à la surface ou à proximité de la surface des électrodes. Grâce à l’usage de matériaux actifs tels que les oxydes métalliques (Fe_2O_3 , MnO_2) ou les polymères conducteurs, ils permettent d’obtenir une densité d’énergie plus élevée que celle des EDLC.

- **Les supercondensateurs hybrides**

Ils combinent les deux mécanismes capacitif (double couche) et faradique (pseudocapacitif) dans une même cellule. Une telle configuration associe souvent une électrode carbonée à une électrode pseudocapacitive, permettant d’optimiser à la fois la densité d’énergie et la densité de puissance. Ces dispositifs offrent ainsi un compromis intéressant entre les performances des supercondensateurs classiques et celles des batteries.

La **Figure II.2** illustre les trois principaux types des super condensateurs.

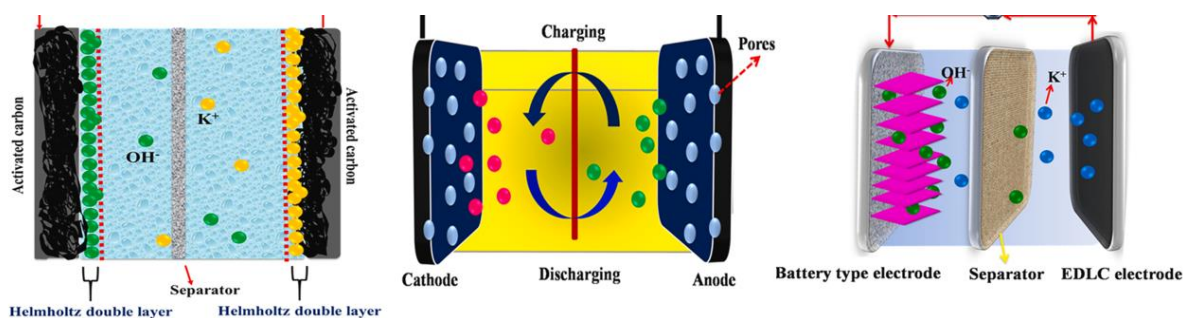


Figure I.2 : Classification des supercondensateurs a) Condensateur à double couche électrique (EDLC) b) Supercondensateur pseudo-capacitif c) Supercondensateur hybride. [9]

II.3. Différence entre batteries et supercondensateurs

Les batteries et les supercondensateurs sont deux technologies majeures de stockage de l’énergie, mais elles se distinguent fondamentalement par leurs mécanismes de fonctionnement et leurs performances comme indiqué dans le **tableau I.1**.

Tableau I.1: Comparaison entre les batteries et les supercondensateurs

Critère	Batteries (ex : Li-ion)	Supercondensateurs
Mécanisme de stockage	Réactions redox (intercalation/désintercalation)	Double couche électrostatique + pseudocapacité

Densité d'énergie	Élevée (100–300 Wh/kg)	Faible (1–10 Wh/kg)
Densité de puissance	Modérée (100–1000 W/kg)	Très élevée (jusqu'à 10 000 W/kg)
Durée de vie (cycles)	500–3000 cycles	>100 000 cycles
Temps de charge	Long (minutes à heures)	Très court (secondes à minutes)
Coût	Élevé	Modéré à faible
Applications typiques	Véhicules électriques, électronique portable	Démarrage, stockage tampon, alimentation de secours
Matériaux courants	LiCoO ₂ , LiFePO ₄ , TiO ₂ (anode alternative)	Carbone actif, oxydes métalliques (Fe ₂ O ₃ , MnO ₂)

Ces différences fondamentales entre batteries et supercondensateurs sont bien illustrées par le diagramme de Ragone (**Figure I.3**), qui compare les dispositifs de stockage en fonction de leur densité d'énergie et de puissance, mettant en évidence le compromis entre autonomie et réactivité énergétique.

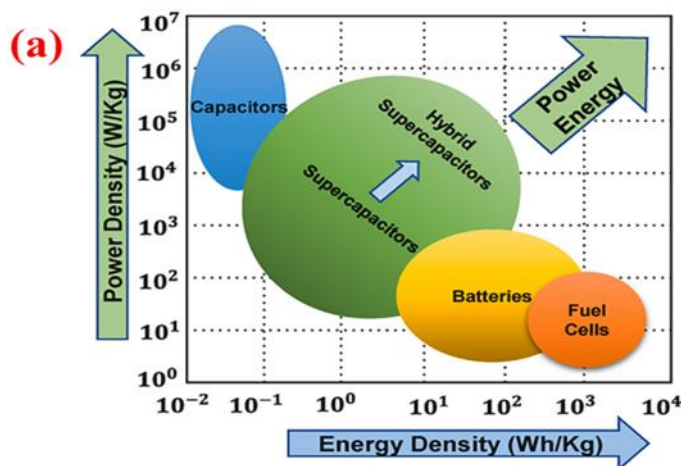


Figure I.3 : Diagramme de Ragone. [9]

III. Propriétés électroniques et structurales des matériaux utilisés

Dans les domaines de la photoélectrochimie et du stockage de l'énergie, plusieurs semi-conducteurs ont été largement explorés, tels que le TiO₂, le ZnO, l'hématite (Fe₂O₃), ou encore le WO₃. Le **tableau I.2** résume les principales propriétés électroniques et structurales des oxydes utilisés dans notre travail, en particulier le TiO₂, le Fe₂O₃ cristallin et amorphe.

Tableau I.2 : Propriétés électroniques et structurales des matériaux utilisés.

Matériau	Bande interdite	Structure	Propriétés électroniques	Propriétés optiques
TiO ₂ (anatase)	~3,2 eV	Cristalline	Type n, bonne mobilité électronique, faible densité de défauts	Absorption UV, transparent dans le visible
Fe ₂ O ₃ (cristallin)	~2,1 eV	Cristalline (hématite)	Faible conductivité, recombinaison élevée	Absorption dans le visible
Fe ₂ O ₃ (amorphe)	Variable (~1,9–2,2 eV)	Amorphe	Meilleure diffusion des charges, plus grande surface active	Absorption modulable selon synthèse

L'association de TiO₂ sous forme de nanotubes avec le fer métallique ou ses oxydes (cristallin ou amorphe) permet de concevoir des structures hybrides multifonctionnelles. Celles-ci visent à améliorer la séparation des charges photogénérées pour la photocatalyse, tout en augmentant la capacité électrochimique dans le cas des dispositifs de stockage [10].

IV. État de l'art : Association ou dopage de TiO₂ nanotubulaire avec le fer ou ses oxydes

IV.1 Performances en photoélectrochimie et stockage d'énergie

Plusieurs études ont exploré l'association du dioxyde de titane (TiO₂), notamment sous forme de nanotubes anodisés, avec le fer métallique ou ses oxydes (Fe, Fe₂O₃) afin d'améliorer ses performances pour la production d'hydrogène et le stockage d'énergie. Ce type de modification vise à étendre l'absorption spectrale de TiO₂ dans le visible et à améliorer le transport de charges.

IV.1.1 Performances en photoélectrochimie

Pour mieux situer nos résultats dans le contexte de la littérature, nous présentons dans le **tableau I.3** une comparaison des performances photoélectrochimiques rapportées pour des nanotubes de TiO₂ modifiés par le fer ou ses oxydes, en fonction des méthodes de dépôt, des conditions expérimentales et des photocourants mesurés.

Tableau I.3 : Photocourants des nanotubes de TiO₂ modifiés.

Système	Méthode de modification	Photocourant	Amélioration vs TiO ₂ seul	Référence
TiO ₂ NTs seuls	—	~5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	—	[11] Zhang et al., 2020

Fe ₂ O ₃ amorphe / TiO ₂ NTs	Électrodépôt	~25 μ A/cm ²	×5	[11] Zhang et al., 2020
Fe ₂ O ₃ cristallin / TiO ₂ NTs	Électrodépôt + recuit	~1,00 mA/cm ²	×200	[12] Chen et al., 2021
Fe ₂ TiO ₅ – Co _x / TiO ₂ NTs	Sol-gel + co-catalyseur	4,1 mA/cm ²	Très forte	[13] Wang et al., 2022
Fe ₂ O ₃ / CdS / TiO ₂ NTs	Dépôt couche par couche	4,92 mA/cm ² (lumière visible)	×20	[14] Raza et al., 2023

IV.1.2 Performances en stockage de l'énergie

Dans le cadre du stockage électrochimique de l'énergie, le **tableau I.4** résume les performances rapportées dans la littérature pour des électrodes à base de nanotubes de TiO₂ modifiés par le fer ou ses oxydes.

Tableau I.4 : Performances en stockage électrochimique des nanotubes de TiO₂ modifiés.

Système	Méthode de modification	Capacité spécifique	Technique	Tension d'étude	Référence
TiO ₂ NTs seuls	—	~30 μ F/cm ²	CV	-0.5–0.5 V vs Ag/AgCl	[11] Zhang et al., 2020
Fe ₂ O ₃ / TiO ₂ NTs	Hydrothermale + recuit	2.5 mF/cm ²	CV	0–0.6 V vs Ag/AgCl	[15] Bai et al., 2021
Fe-doped TiO ₂ NTs	Implantation ionique	3.2 mF/cm ²	GCD	0–0.8 V vs SCE	[16] Yang et al., 2022
α -Fe ₂ O ₃ @TiO ₂ core-shell NTs	Sol-gel + recuit	8.6 mF/cm ² (à 1 mA/cm ²)	GCD	0–0.5 V	[17] Liu et al., 2023,

Chapitre II

Techniques et Méthodes

Expérimentales

*Dans ce chapitre, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux **méthodes d'élaboration des électrodes**, à savoir l'**anodisation** pour la structuration des nanotubes de TiO_2 , suivie de l'**électrodéposition à potentiel imposé** pour l'introduction du fer ou de ses oxydes. Ensuite, nous avons présenté les **techniques de caractérisation**, en commençant par les méthodes **électrochimiques** utilisées pour évaluer les performances des électrodes : **chronoampérométrie**, **chronopotentiométrie (GCD)**, **voltampérométrie cyclique (CV)**, **spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**, puis la **voltampérométrie linéaire (LV)**. Enfin, nous avons terminé par les **caractérisations physiques**, notamment la **microscopie électronique à balayage (MEB)** pour l'analyse morphologique, et la **spectroscopie UV-Visible** pour l'étude des propriétés optiques*

I. Fabrication des électrodes Fe/TiO₂

I.1. Fabrication de nanotubes de TiO₂

L'électrode de travail utilisée dans ce travail a été préparée à partir d'un substrat en titane. Celui-ci a été poli successivement à l'aide de papiers abrasifs (du grain 350p au 2000p), puis à l'alumine (0,05 μm), suivi d'un nettoyage à l'acétone. La surface ainsi préparée a ensuite été soumise à une anodisation dans un électrolyte composé de 90 % d'éthylène glycol, de 0,27 M de fluorure d'ammonium (NH₄F) et de 10 % d'eau, sous une tension constante de 50 V pendant 1h. Un recuit thermique a ensuite été effectué à 450 °C pendant 3 heures afin de cristalliser la couche d'oxyde en phase anatase [18].

La (Figure II.1) illustre le schéma d'anodisation et les différentes étapes de formation des nanotubes.

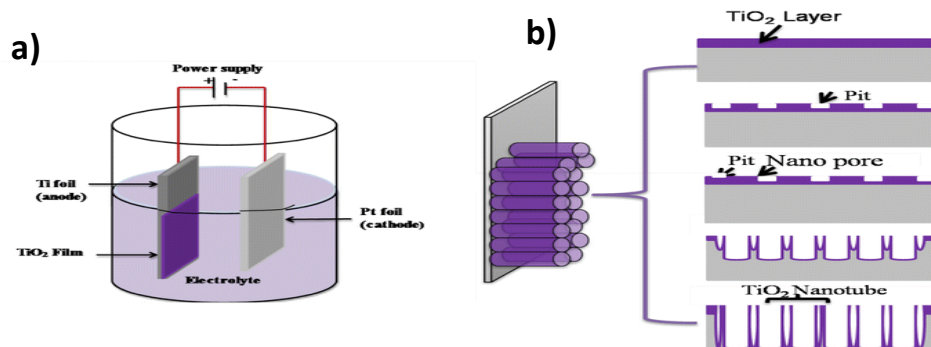


Figure II.1 : a) Schéma d'anodisation b) Etapes de formation de nanotubes.

I.2 Electrodeposition de fer

Un dispositif électrochimique à trois électrodes a été utilisé pour réaliser l'électrodeposition d'oxyde de fer sur les nanotubes de TiO₂. Cette électrodeposition a été effectuée dans une solution aqueuse contenant 0,2 mol/L de sulfate ferreux heptahydraté (FeSO₄·7H₂O) comme source d'ions Fe²⁺, et 0,6 mol/L de sulfate de sodium (Na₂SO₄) comme électrolyte support. Le pH de la solution a été ajusté à 2,5 par l'ajout contrôlé de quelques gouttes d'acidesulfurique(H₂SO₄)[19].

La technique employée est la chronoampérométrie, qui consiste à appliquer un potentiel constant pendant un temps donné, permettant ainsi la formation contrôlée d'une hétérojonction Fe₂O₃/TiO₂. À l'issue du dépôt, certains échantillons ont été soumis à un recuit thermique à 450 °C pendant 1 h 30, afin d'améliorer l'adhérence, la cristallinité et la stabilité de la couche déposée.

II. Méthodes d'élaborations et de caractérisations

II.1 Méthodes électrochimiques

La majorité des méthodes utilisées dans ce travail sont de nature électrochimique, aussi bien pour l'élaboration des électrodes (comme l'anodisation ou l'électrodéposition) que pour leur caractérisation (voltamétrie, spectroscopie d'impédance, chronopotentiométrie)

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de type AUTOLAB PGSTAT-30, équipé d'un analyseur de fréquence intégré. Ce système permet un fonctionnement sur une large gamme de fréquences, allant de 10 μHz à 1 MHz, avec une tension sinusoïdale modulable jusqu'à 300 mV. L'ensemble du dispositif est contrôlé par une carte d'acquisition reliée à un ordinateur, le tout est piloté via le logiciel FRA (ECOCHÉMIE LTD).

Les expériences ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail (à base de TiO_2), une électrode de référence Ag/AgCl, et une contre-électrode en platine, assurant un bon couplage électrochimique pour l'ensemble des tests réalisés.

II.1.1 Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique couramment utilisée pour étudier les propriétés des électrodes, les réactions redox et les mécanismes de stockage d'énergie. Elle consiste à appliquer un balayage de potentiel linéaire à l'électrode de travail tout en enregistrant le courant généré. La forme du voltammogramme obtenu fournit des informations précieuses sur la nature du processus électrochimique (capacitif ou faradique), la réversibilité des systèmes, la stabilité ainsi que la capacité du matériau étudié.

- **CV avec pics redox**

(**Fig. II.2.a**) ce type de courbe présente des pics d'oxydation et de réduction bien définis et symétriques, caractéristiques d'un processus redox réversible. Cela indique un processus faradique efficace entre l'électrode et l'électrolyte, souvent observée dans les matériaux pseudocapacitifs ou les systèmes électrochimiques de type batterie.

- **CV de forme carrée (EDLC)**

(**Fig. II.2.b**) les supercondensateurs à double couche électrique (EDLC) se caractérisent une courbe rectangulaire. Cette forme traduit un stockage purement électrostatique : le courant

reste constant pendant tout le balayage, sans réaction chimique. Ce comportement est typique des matériaux carbonés comme le charbon actif ou le graphène.

• CV de forme quasi-rectangulaire (pseudocapacitif)

(Fig. II.2.c) les pseudocondensateurs présentent des courbes légèrement déformées, souvent quasi-rectangulaires avec de petites ondulations ou des pics discrets. Ces déformations traduisent la présence de réactions redox rapides et réversibles à la surface de l'électrode, combinant des mécanismes capacitifs et faradiques.

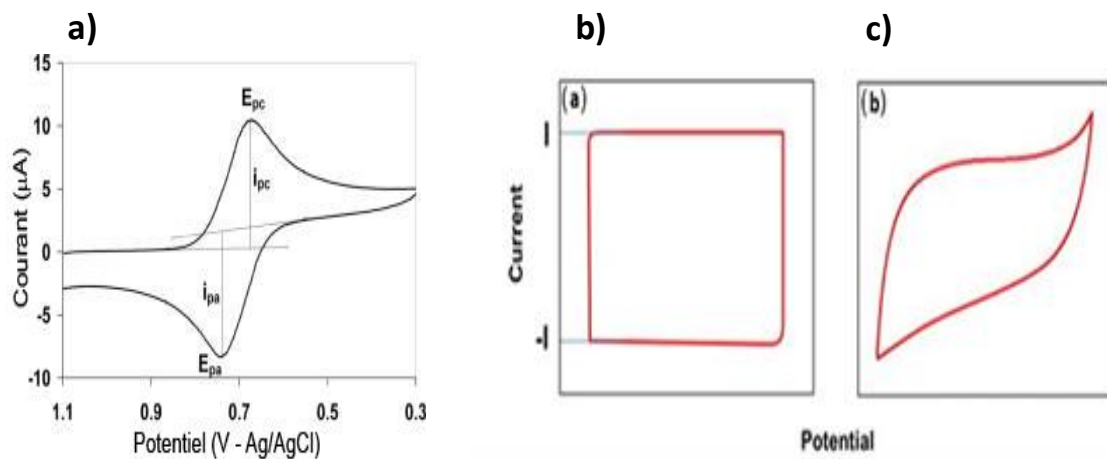


Figure II.2 : Formes caractéristiques des courbes CV pour : (a) Un matériau non capacitif , (b) Un matériau idéal de type capacitif et (c) Un matériau de type pseudocapacitif.

À partir des courbes CV, la capacité spécifique (C_s) des électrodes peut être calculée selon l'équation suivante :

$$C_s = \frac{\int I dV}{Sv\Delta V}$$

Où : v est la vitesse de balayage (V/s), ΔV la fenêtre de potentiel (V), et $\int I dV$ l'aire sous la courbe CV.

Dans ce travail, les mesures CV ont été réalisées en configuration à trois électrodes, dans une fenêtre de potentiel de 0 à 0,8 V, avec des vitesses de balayage de 10 ,50 ,100 ,250 et 500mV/s.

II.1.2 Chronoamperométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui joue un double rôle, à la fois comme méthode de caractérisation et outil d'élaboration. Elle consiste à appliquer un potentiel constant à une électrode tout en enregistrant la variation du courant au cours du temps. Cette méthode est particulièrement adaptée pour étudier la cinétique des réactions électrochimiques, mais aussi pour contrôler la croissance de dépôts métalliques, comme lors de l'électrodéposition. Dans ce travail, la chronoampérométrie a été utilisée pour élaborer des électrodes hybrides par dépôt d'oxyde de fer sur des nanotubes de TiO_2 , en imposant un potentiel cathodique constant de $-1,3 \text{ V}$ et $-1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Cette approche permet de suivre en temps réel la dynamique de dépôt et d'obtenir un film métallique bien contrôlé, favorable aux applications électrochimiques ciblées.

II.1.3 Chronopotentiométrie

La charge-décharge galvanostatique (GCD), aussi appelée chronopotentiométrie, est une technique électrochimique utilisée pour évaluer les performances capacitatives des matériaux d'électrodes. Elle consiste à appliquer un courant constant et à enregistrer l'évolution du potentiel en fonction du temps. La forme de la courbe GCD renseigne sur le type de mécanisme de stockage d'énergie (capacitif ou faradique), la réversibilité, la conductivité et l'efficacité globale du dispositif.

- **Forme linéaire triangulaire**

Dans le cas d'un supercondensateur idéal basé sur un mécanisme de double couche (EDLC) (**Fig.II.3. a**), la courbe GCD est parfaitement linéaire et symétrique. Le potentiel varie de façon régulière avec le temps lors de la charge et de la décharge. Cette forme indique un stockage purement électrostatique, sans réaction chimique.

- **Forme triangulaire déformée**

Lorsque la courbe reste globalement triangulaire mais présente une légère courbure ou une asymétrie (**Fig.II.3. b**), cela révèle un comportement pseudocapacitif. Cette déformation est due à la contribution de réactions redox rapides et réversibles, typiques des matériaux comme Fe_2O_3 ou MnO_2 . Ces matériaux combinent des mécanismes capacitif et faradique.

- **Forme avec plateaux de potentiel**

L'apparition de plateaux horizontaux pendant la charge ou la décharge traduit un comportement de type batterie-like. Ces plateaux correspondent à des réactions faradiques à potentiel fixe,

comme l'insertion ou l'intercalation d'ions dans la structure du matériau. Ce mécanisme permet une densité d'énergie plus élevée, mais généralement au détriment de la vitesse de charge.

Par ailleurs, quelle que soit la forme de la courbe GCD, l'analyse de la chute ohmique initiale observée au début de décharge IR drop (**Fig. II.3.c**) reste essentielle pour évaluer la résistance interne du système et juger de son efficacité électrochimique.

Un faible "IR drop" (chute ohmique instantanée observée au début du palier de décharge) est généralement le signe d'une bonne conductivité interne de l'électrode et d'une résistance série équivalente (ESR) réduite. Cela se traduit également par une grande capacité spécifique, puisque la majorité de l'énergie est stockée de manière réversible, avec peu de pertes ohmiques. Ainsi, plus l'IR drop est faible, plus l'électrode présente un comportement capacitif performant et stable.

La relation entre IR drop et la résistance série équivalente (ESR) est directe et linéaire, et elle est donnée par la loi d'Ohm :

$$\text{IR drop} = I \times R_{\text{ESR}}$$

Où : **IR drop** est la chute de tension instantanée observée au début de la décharge (en volts), **I** est le courant de charge ou de décharge appliqué (en ampères), **R_{ESR}** est la résistance série équivalente (en ohms, Ω), qui regroupe la résistance interne du matériau, les contacts, l'électrolyte, etc.

En pratique, la résistance série équivalente (ESR) peut être calculée à partir d'un graphique GCD en utilisant la relation suivante :

$$R_{\text{ESR}} = \frac{\text{IR drop}}{I}$$

Où : ΔV_{IR} est la hauteur de la chute de tension à l'instant de l'inversion du courant (début de décharge).

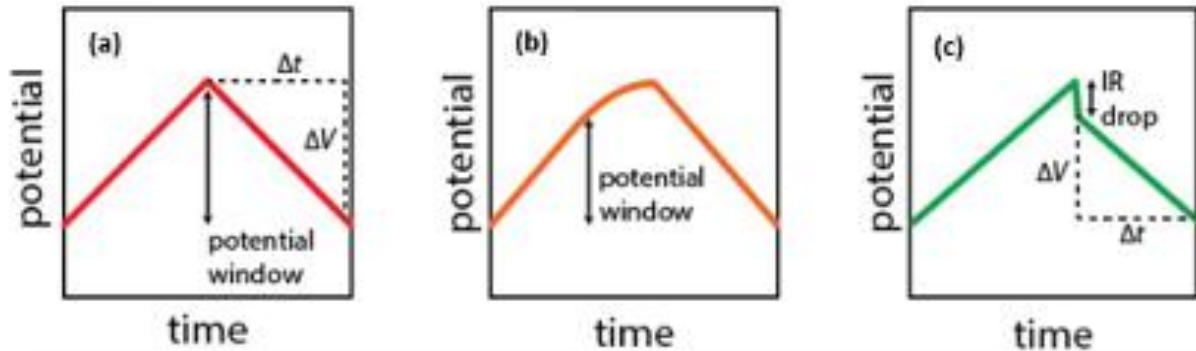


Figure II.3 : Courbes GCD de : (a) Supercondensateur idéal, (b) et (c) Supercondensateurs non idéaux.

À partir des courbes GCD partie décharge, il est possible de calculer la capacité spécifique (C_s) de l'électrode selon la relation suivante :

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{S \cdot \Delta V}$$

Où : I représente la densité de courant appliquée, et $\Delta V/\Delta t$ correspond à la pente de la courbe de charge ou de décharge.

Il est également essentiel de connaître la rétention de capacité ($C\%$), en plus de la capacité spécifique, afin d'évaluer la stabilité à long terme du matériau lors des cycles successifs de charge et de décharge, critère déterminant pour les applications en stockage d'énergie. La rétention de capacité, qui exprime la stabilité cyclique du matériau, est donnée par la relation suivante :

$$\text{Rétention (\%)} = \frac{C_n}{C_0} \times 100$$

Où : C_0 Capacité initiale, C_n Capacité après n cycles.

Une bonne rétention (>90 % après plusieurs milliers de cycles) signifie une excellente stabilité électrochimique.

À partir des courbes GCD on peut également déterminer la quantité d'énergie stockée ainsi que la capacité du supercondensateur à se charger et se décharger rapidement, ce qui correspond respectivement à la densité d'énergie spécifique (**E**) et à la densité de puissance spécifique (**P**). Ces grandeurs sont calculées à l'aide des équations suivantes :

$$E \text{ (mWh cm}^{-2}\text{)} = \frac{C_s \times \Delta V^2}{7200}$$

$$P \text{ (mWh cm}^{-2}\text{)} = \frac{3600 \times E}{\Delta t}$$

II.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) constitue un outil complémentaire essentiel pour analyser les performances des électrodes. Elle permet d'évaluer les propriétés interfaciales, la résistance de l'électrolyte, le transfert de charge, ainsi que les comportements capacitifs et diffusifs du matériau. En appliquant un signal alternatif de faible amplitude sur une large gamme de fréquences, la SIE fournit une vision détaillée des processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte. Les résultats sont généralement représentés sous forme de diagrammes de Nyquist (**Figure II.4. a**) (partie imaginaire vs partie réelle de l'impédance) et de diagrammes de Bode (**Figure II.4. b**) (impédance et phase en fonction de la fréquence), ce qui permet d'identifier les phénomènes selon leur domaine fréquentiel.

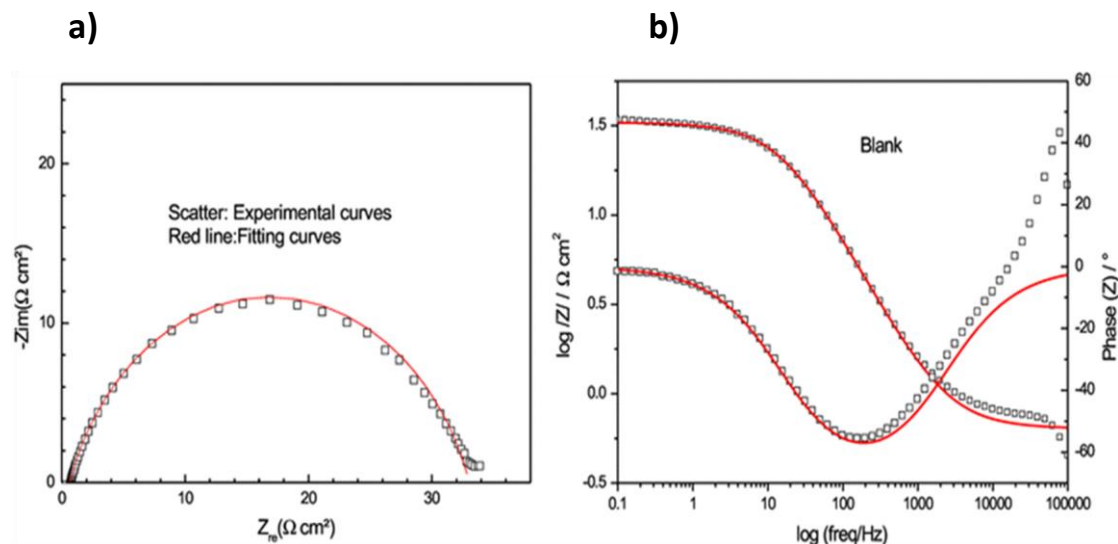


Figure II.4 : Diagrammes a) Nyquist et b) Bode.

Dans le diagramme de Nyquist (**Fig.II.5**), un arc de cercle à haute fréquence est souvent associé à la résistance de charge (ou résistance de transfert), tandis qu'une droite inclinée à 45° traduit un phénomène diffusif (Warburg), et une composante verticale à basse fréquence reflète un comportement capacitif idéal. Ainsi, la SIE permet non seulement de quantifier des paramètres comme la résistance série équivalente (ESR), mais aussi de distinguer les mécanismes de stockage dominants entre la double couche électrostatique et pseudocapacité faradique.

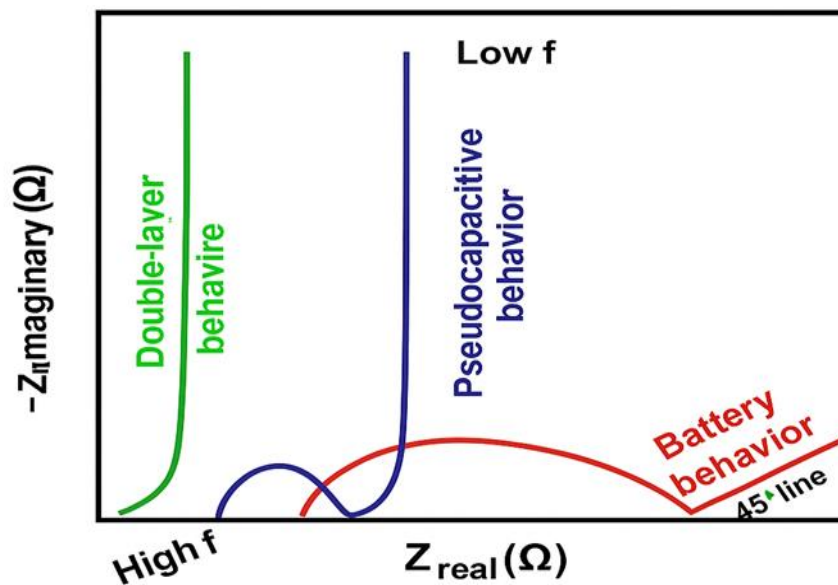


Figure II.5 : Diagramme de Nyquist typique illustrant les différents comportements électrochimiques.

- **Analyse des courbes Mott-Schottky :**

La technique de Mott-Schottky repose sur la mesure de la capacité de l'interface électrode/électrolyte en fonction du potentiel appliqué. En traçant la courbe $1/C^2 = f(E)$, il est possible de déterminer la densité de porteurs de charge (N_D) ainsi que le potentiel de bande plate (V_{fb}) d'un semi-conducteur. Dans ce travail, les capacités ont été déterminées à partir de mesures d'impédance électrochimique (EIS) effectuées à une fréquence de 1000 Hz, dans une solution de Na_2SO_4 1 M. Le balayage de potentiel a été réalisé de $-0,8$ V à $+0,4$ V vs Ag/AgCl, en utilisant une cellule à trois électrodes. L'analyse des courbes obtenues permet d'identifier le type de semi-conducteur (type n ou p) et d'estimer ses propriétés électroniques, éléments essentiels pour comprendre son comportement en photoélectrochimie.

Elle repose sur la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{Sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_d} \left(U - U_{FB} - \frac{K_B T}{e} \right)$$

Où : C (Capacité de la zone de charge d'espace (SCR), mesurée entre l'électrode de travail et la solution électrolytique), ϵ (Permittivité relative) du semi-conducteur $TiO_2= 50$, Fe (amorphe) = 80, ϵ_0 (Permittivité du vide, $8,85 \times 10^{-14} \text{ F}\backslash\text{cm}^{-1}$), q (Charge élémentaire de l'électron, $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$) N_d (Densité de porteurs de charge), U (Potentiel appliqué).

II.1.5 Voltammétrie linéaire

Nous avons utilisé la voltamétrie linéaire (LV) pour évaluer l'activité photoélectrochimique des électrodes dans une solution de NaOH 1 M, sous illumination par une lampe xénon (450 W) simulant la lumière visible. Le potentiel a été balayé de -1 V à $+1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl à une vitesse de 20 mV/s . Les courbes ont été tracées en échelle logarithmique afin de mieux distinguer les faibles densités de courant caractéristiques des réponses photoélectrochimiques. L'analyse s'est concentrée sur la partie anodique, qui reflète le comportement de la zone de déplétion dans les semi-conducteurs de type n . Cette zone est particulièrement sensible aux processus de séparation et de transfert de charges. La stabilité du signal dans cette région est un indicateur fiable de la stabilité photoélectrochimique de l'électrode et de la bonne tenue de l'hétérojonction formée au cours du test comme indique la

Figure II.6

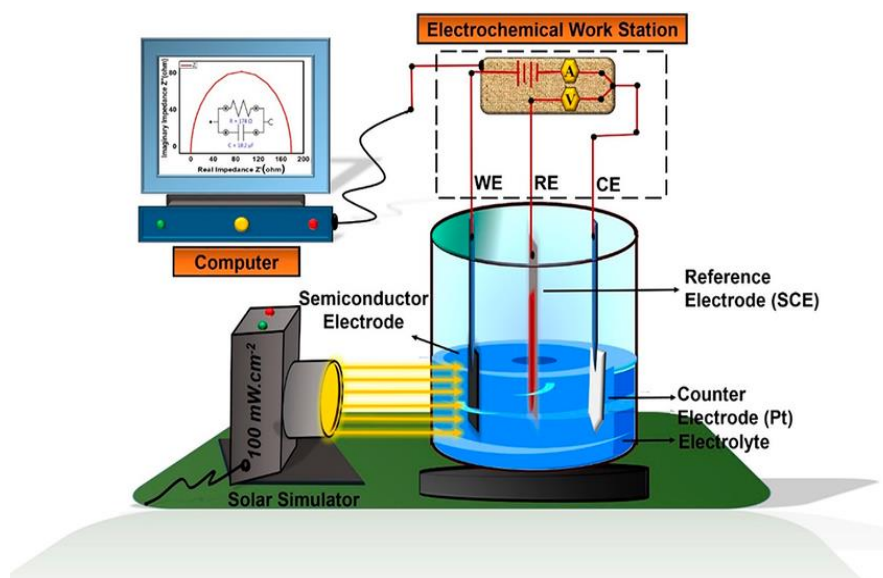


Figure II.6 : Schéma du dispositif de mesure photoélectrochimique.

II.2 Méthodes physiques

II.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation très utilisée pour observer la morphologie et la structure de surface des matériaux à haute résolution. Le MEB permet d'analyser la topographie, la taille des grains, la porosité et l'homogénéité des dépôts, ce qui est particulièrement utile pour évaluer la qualité des surfaces obtenues après anodisation ou électrodéposition.

II.2.2 Spectroscopie Ultraviolet-Visible

La spectroscopie UV-visible en mode solide est une technique couramment utilisée pour étudier les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs. Elle permet de mesurer l'absorbance, la réflectance ou la transmittance d'un échantillon solide en fonction de la longueur d'onde. Cette méthode est particulièrement adaptée pour estimer l'énergie de la bande interdite (gap) à l'aide de la méthode de Tauc. Dans ce travail, les spectres d'absorbance ont été enregistrés dans la gamme 200–900 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-2501, dont dispose le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université de Tizi-Ouzou.

- **Méthode de Tauc**

L'estimation de la bande interdite (ou gap optique) des matériaux semi-conducteurs a été réalisée à l'aide de la méthode de Tauc, fondée sur l'analyse des spectres d'absorbance UV-Visible. Cette méthode repose sur la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

Où : α est le coefficient d'absorption, $h\nu$ l'énergie du photon, E_g le gap optique, B une constante (coefficient de Tauc), et n un facteur déterminé par le type de transition électronique : $n=1/2$ pour une transition directe autorisée (comme pour le TiO_2 anatase) et $n=2$ pour une transition indirecte (comme pour l'hématite Fe_2O_3).

En traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction $(h\nu)$, le gap optique est obtenu par extrapolation de la portion linéaire du graphe jusqu'à l'axe des abscisses. Cette méthode permet d'évaluer la capacité des matériaux à absorber la lumière dans le domaine UV ou visible, ce qui est essentiel pour juger de leur potentiel en photoélectrochimie

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur analyse. L'élaboration des électrodes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ a été optimisée à partir d'une étude préliminaire en voltamétrie cyclique, permettant d'identifier les potentiels de réduction des ions métalliques. La méthode de chronoampérométrie a ensuite été utilisée pour réaliser les dépôts électrochimiques d'oxyde de fer. Les électrodes obtenues ont fait l'objet de caractérisations morphologiques (MEB), électroniques et optiques (UV-Visible). Un **diagramme d'énergie du système semi-conducteur/électrolyte** a été établi afin de mieux comprendre le comportement du matériau sous différentes conditions électrochimiques. Les **performances photoélectrochimiques** ont été évaluées sous lumière visible par voltampérométrie linéaire (LV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI), ce qui a permis de proposer **un mécanisme de transfert de charge entre les deux semi-conducteurs**. Enfin, les **propriétés de stockage d'énergie** ont été étudiées à travers des tests électrochimiques (CV, GCD, MCV), et les performances comparées à l'aide du **diagramme de Ragone**.

I. Élaboration et caractérisations des électrodes

I.1 Etude voltamétrique

La voltamétrie cyclique a été utilisée pour identifier les phénomènes d'oxydation/réduction à la surface des électrodes et déterminer le potentiel de réduction du fer, en vue d'optimiser les conditions de dépôt électrochimique. Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 20 mV/s cela est indiqué dans la **Figure III.1**

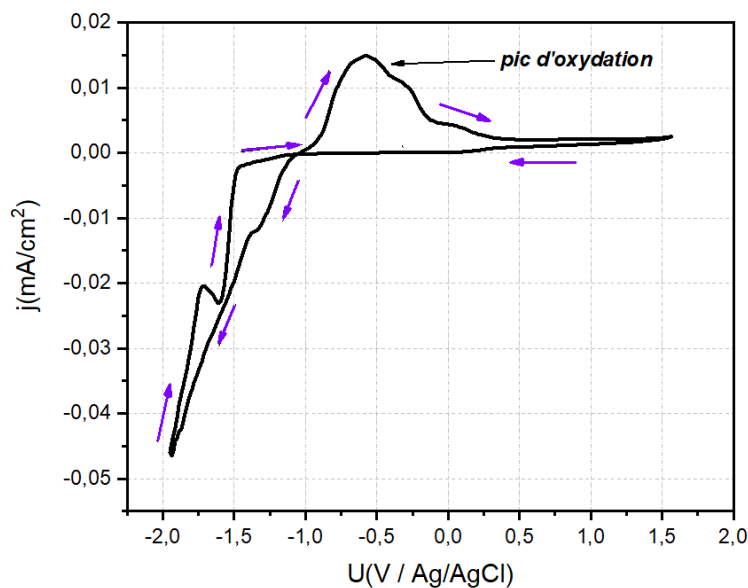


Figure III.1 : Voltammogramme cyclique d'oxydo-réduction de fer sur le substrat d'oxyde de titane (TiO₂ nanotubes), pH=2.5, vb=20mV/s.

La voltammétrie cyclique a été réalisée entre -2 V et +1,5 V vs Ag/AgCl, en partant du potentiel de circuit ouvert (OCP) situé autour de -0,7 V. En balayant dans le sens cathodique, la densité de courant augmente progressivement, indiquant la réduction de plusieurs espèces. La réduction des protons, inévitable en milieu acide, débute dès des potentiels faiblement cathodiques. En poursuivant vers des potentiels plus négatifs, on observe également la réduction du fer et de ses oxydes.

En effet, le travail en milieu aéré favorise l'oxydation partielle du fer déposé, conduisant à la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer tels que Fe₂O₃, Fe₃O₄ ou FeOOH. Ces espèces

oxydées, générées en présence d'oxygène dissous, peuvent ensuite être réduites à nouveau lors du balayage cathodique [20].

Lors du balayage retour depuis les potentiels positifs, la réduction des espèces oxydées se poursuit jusqu'à environ -1 V. Un large pic d'oxydation, présentant trois épaulements distincts, est observé autour de $-0,4$ V. Il traduit l'oxydation successive de différentes formes de fer (Fe^0 , Fe^{2+} , oxydes/hydroxydes) présentes à la surface de l'électrode.

I.2 Etude chronoampérométrique

La chronoampérométrie a été utilisée pour réaliser l'électrodéposition d'oxyde de fer sur les nanotubes de TiO_2 . Un potentiel constant a été appliqué pendant 200s, et le courant a été enregistré en fonction du temps.

À partir des résultats obtenus par voltammétrie cyclique, trois potentiels cathodiques ont été sélectionnés pour réaliser les dépôts électrochimiques d'oxyde de fer : $-1,0$ V, $-1,3$ V et $-1,5$ V vs Ag/AgCl. Les dépôts ont été effectués pendant 200 secondes afin d'élaborer des couches de fer sur les nanotubes de TiO_2 et d'étudier le comportement d'électrodéposition.

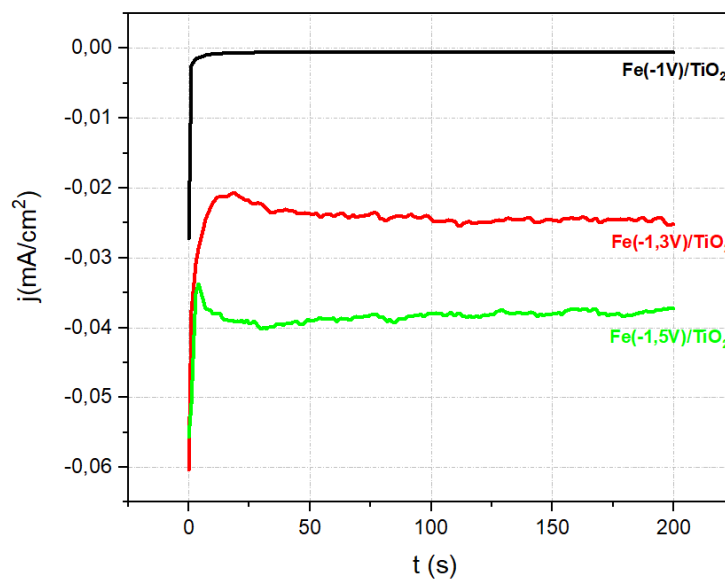


Figure III.2 : Chronoampérométries relatives à l'électrodéposition d'oxyde de fer à partir d'un bain sulfate à différents potentiels, $\text{pH}_{\text{Sol}} = 2,5$, temps de dépôt = 200 s

À $-1,0$ V, le courant très faible (quelques $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) indique un dépôt limité de fer, avec une courbe lisse traduisant une faible production d'hydrogène. À $-1,3$ V et $-1,5$ V, les densités de courant augmentent respectivement à $0,025$ mA/cm^2 et $0,035$ mA/cm^2 , révélant un dépôt plus important. Cependant, des fluctuations apparaissent à ces potentiels plus négatifs, en lien avec la réduction simultanée des protons et le dégagement d'hydrogène, entraînant des perturbations à l'interface électrode-électrolyte [21]. Ces résultats confirment la coexistence de réactions compétitives entre dépôt métallique et évolution d'hydrogène à forts potentiels cathodiques.

En parallèle, des observations visuelles ont mis en évidence un phénomène important à la fin du dépôt. Si l'électrode n'est pas retirée rapidement de la solution, la couche déposée passe successivement d'une teinte gris métallique à orange, puis à noire, avant de se détacher progressivement pour aller se redéposer sur la contre-électrode, accompagnée d'un important dégagement gazeux. Ce processus se produit en l'absence de potentiel appliqué (circuit ouvert), juste après l'arrêt de l'électrodéposition.

La teinte grise correspond au fer métallique (Fe^0) fraîchement déposé. La coloration orange résulte de la formation d'un Fe_2O_3 amorphe, phase bien connue pour sa couleur orange à rouge ; elle évolue ensuite vers une teinte noire, indiquant la formation d'oxydes de fer plus réduits tels que Fe_3O_4 ou FeO [22].

Ce phénomène d'oxydation spontanée suivi de dégradation du film peut entraîner la perte quasi totale du dépôt si l'électrode reste immergée trop longtemps. Pour limiter cette altération, les échantillons ont été immédiatement retirés de la solution dès la fin du dépôt.

I.3 Ovisuelle des électrodes avant et après recuit

Après le dépôt de fer par chronoampérométrie, deux échantillons ont été conservés sans traitement thermique, élaborés respectivement à -1.3 V et -1.5 V. Les deux autres échantillons issus des mêmes conditions de dépôt ont ensuite été soumis à un recuit à 450 °C pendant 1h30. Visuellement, les électrodes présentaient avant recuit une couleur gris-orangée, indiquant un début d'oxydation du fer. Après recuit, une transformation nette de la couleur vers un rouge brique a été observée, suggérant la formation d'oxydes de fer plus stables, probablement de type hématite Fe_2O_3 .

I.4 Observations morphologie par MEB

Afin d'observer l'évolution morphologique induite par le dépôt d'oxyde de fer aux potentiels de -1.3 V et -1.5 V, des images MEB ont été réalisées sur les échantillons avant et après recuit.

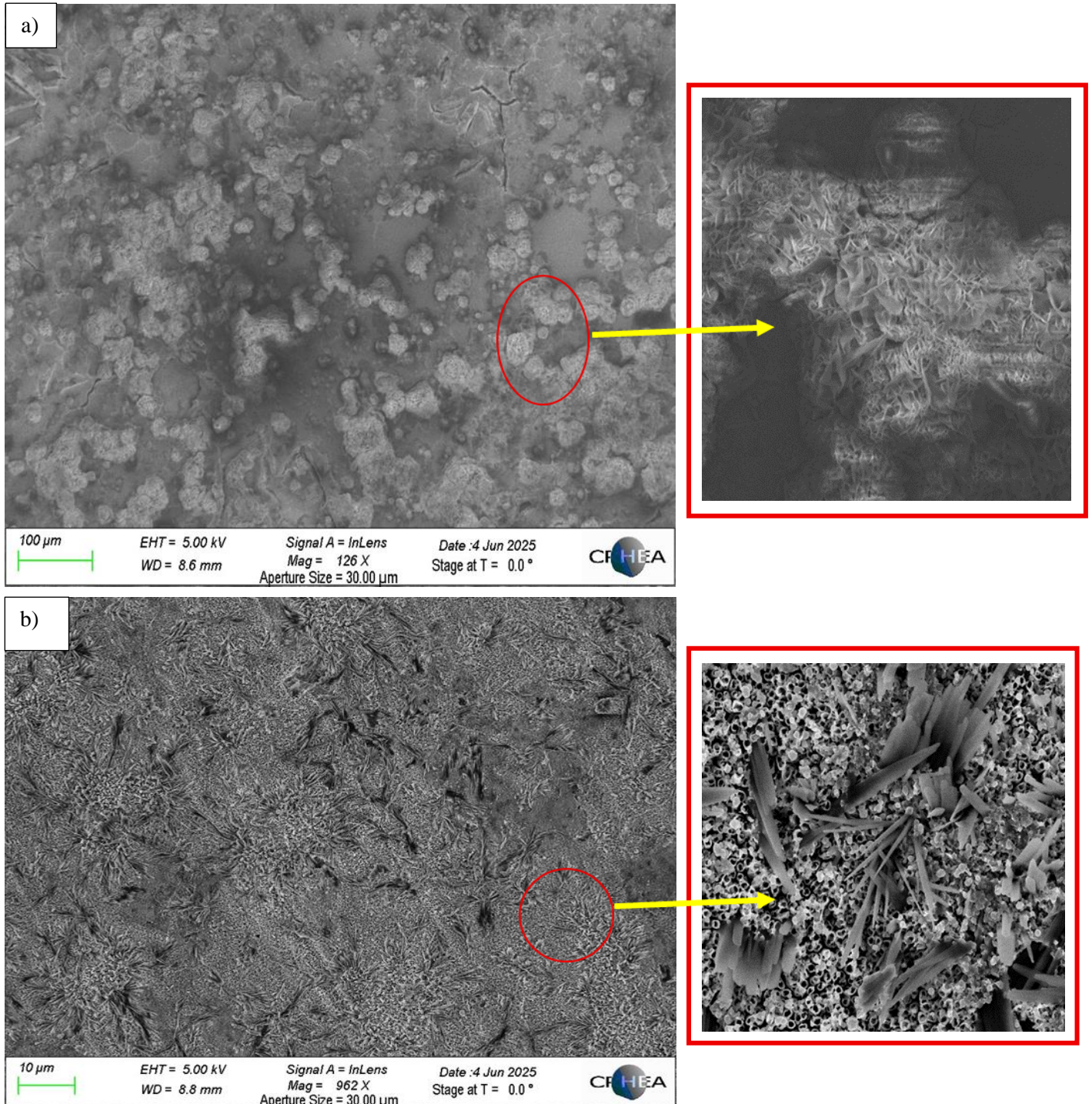


Figure III.3 : Images MEB obtenue pour Fe_2O_3 (-1.3V) / TiO_2 : a) Avant recuit b) Après recuit

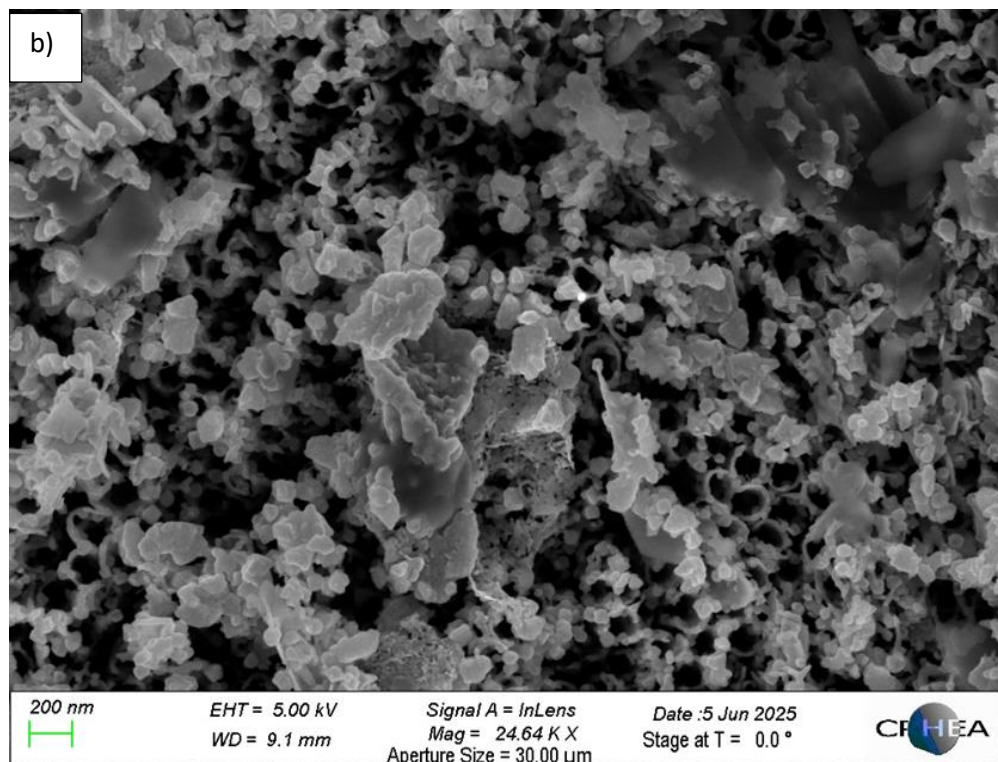
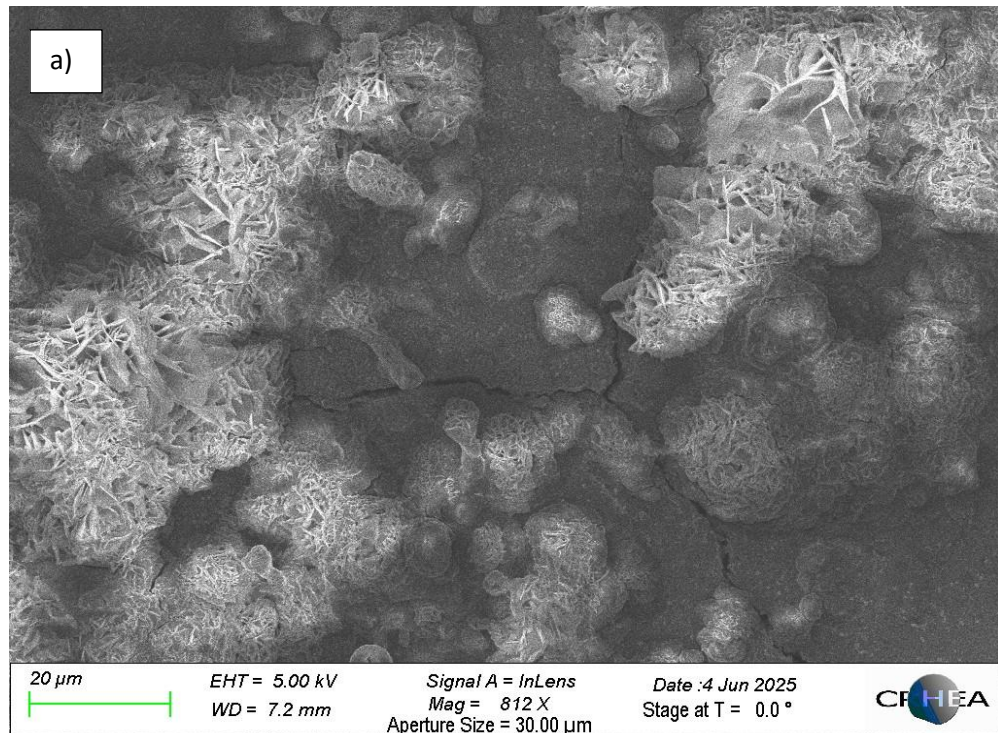


Figure III.4 : Images MEB obtenue pour Fe_2O_3 (-1.5V) / TiO_2 : **a)** Avant recuit
b) Après recuit.

Les observations MEB réalisées avant recuit montrent que les dépôts d'oxyde de fer obtenus à -1.3 V (**Fig.III.3 a**) et -1.5 V (**Fig.III.4 a**) à partir d'un bain sulfate présentent des amas denses et agglomérés, avec une morphologie granuleuse semblable à celle des grains de sable. Ces dépôts recouvrent complètement les nanotubes de TiO₂, les rendant invisibles à cette étape. Sur le plan visuel, les électrodes affichent alors une coloration gris-orange. Cette teinte intermédiaire est typique de la formation partielle d'oxydes de fer amorphes ou hydratés (comme FeOOH), parfois en présence de résidus de sulfate issus du bain de dépôt.

Après le recuit thermique à 450 °C, un changement morphologique marqué est observé. Pour l'échantillon déposé à -1,3 V (**Fig.III.3 b**), la morphologie initiale est totalement altérée dans ce cas les structures de type rose de sable disparaissent au profit de formations filamenteuses et d'aspects fondus, traduisant une transformation complète du dépôt. En revanche, l'échantillon obtenu à -1,5 V (**Fig.III.4 b**) présente une morphologie mixte, avec des zones fondues, des formes arrondies et la persistance partielle de la structure rose de sable.

Cette différence peut s'expliquer par une épaisseur plus importante du dépôt obtenu à -1,5 V, ce qui pourrait nécessiter un temps de recuit plus long ou une température plus élevée pour permettre une transformation complète. Par ailleurs, après recuit, les nanotubes de TiO₂ réapparaissent partiellement dans certaines zones, probablement en raison de l'évaporation des impuretés résiduelles, comme les sulfates, ou d'une réorganisation du dépôt à haute température. Ces observations montrent que la stabilité thermique du matériau dépend fortement des conditions initiales de dépôt."

I.5 Propriétés électroniques

La caractérisation électronique des électrodes élaborées (TiO₂, Fe₂O₃/TiO₂ déposés à -1,3 V et -1,5 V) a été réalisée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI), à partir de laquelle ont été obtenues les courbes de Mott-Schottky. Cette approche permet d'analyser les propriétés électroniques des électrodes, notamment le type de semi-conducteur, la densité de porteurs majoritaires et la position du niveau de bande plate.

I.5.1 Détermination des caractéristiques semi-conductrices des électrodes élaborées à partir de l'analyse de la courbe Mott-Schottky

Les courbes de Mott-Schottky ont été enregistrées afin de déterminer les propriétés électroniques des électrodes élaborées, telles que le type de conduction, la densité de porteurs de charge et le potentiel de bande plate. Les graphes de la (Fig.III.5) montrent ainsi l'évolution de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué.

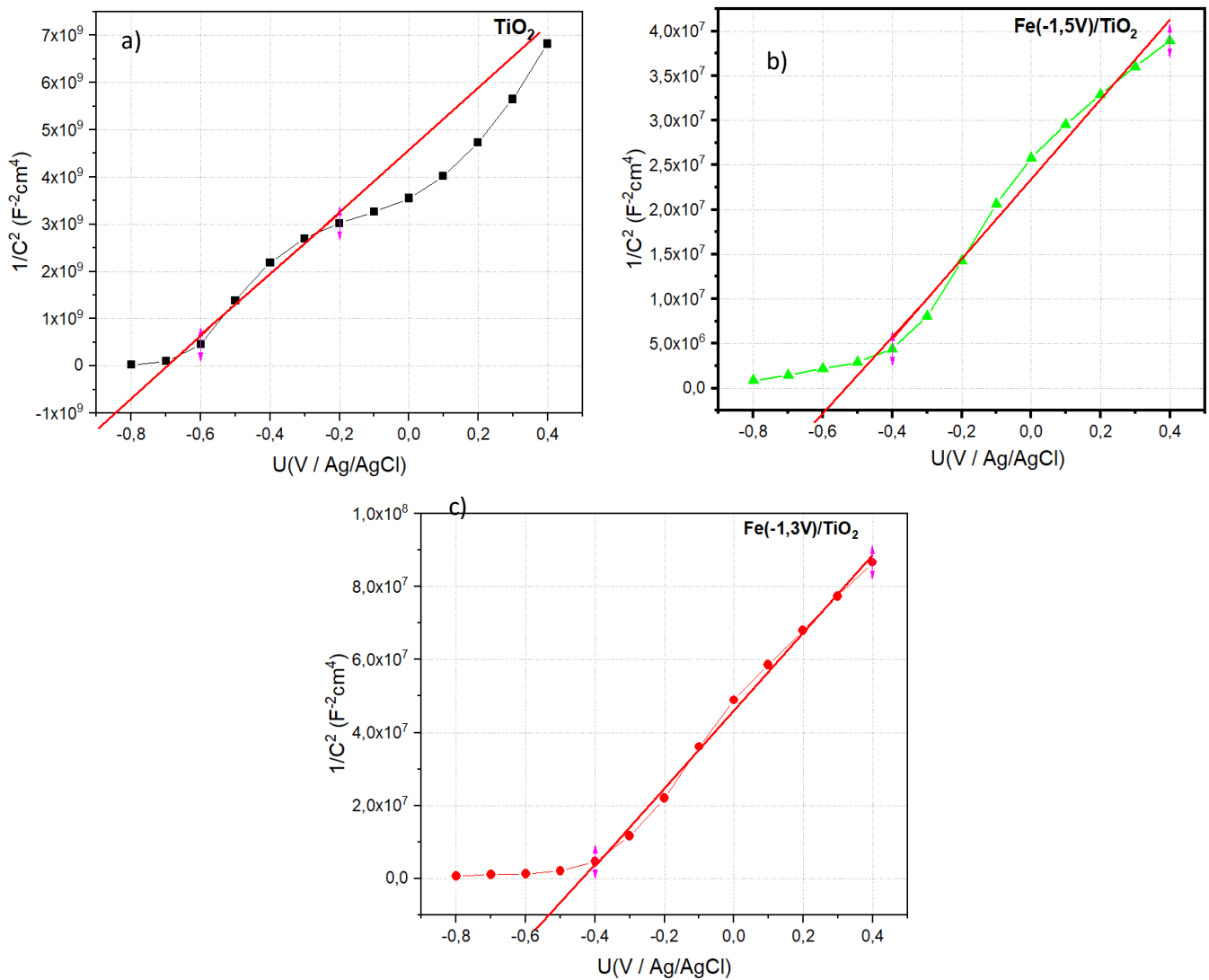


Figure III.5 : Courbe de Mott-Schottky des l'électrodes **a)** TiO_2 , **b)** $Fe_2O_3 (-1.5V) /TiO_2$,
c) $Fe_2O_3 (-1.3V) /TiO_2$

Tableau III.1 : Paramètres électroniques extraits des courbes de Mott-Schottky pour TiO_2 et des électrodes modifiées.

	U_{FB} (V / Ag/AgCl)	<i>pent</i>	N_d (cm^{-3})
TiO₂	-0.70	$6.44 \cdot 10^9$	$4.38 \cdot 10^{20}$
Fe/TiO₂ (-1.5V)	-0.52	$4.47 \cdot 10^7$	$3.95 \cdot 10^{22}$
Fe/TiO₂ (-1.3V)	-0.43	$1.06 \cdot 10^7$	$1.66 \cdot 10^{23}$

La relation qui permet de déduire la densité des porteurs de charge est donné par la relation suivante :

$$N_d = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e \cdot p}$$

Avec :

ϵ : permittivité relative du matériau (50 pour TiO_2 , 80 pour Fe_2O_3 amorphe),

ϵ_0 : permittivité du vide $\approx 8,85 \times 10^{-14}$ F/cm,

e : charge élémentaire $\approx 1,6 \times 10^{-19}$ C, N_d densité de porteurs (cm^{-3}).

Le tableau (III.1) et les courbes de Mott-Schottky (Fig. III.5) correspondantes montrent l'évolution du potentiel de bande plate, de la pente des courbes, et de la densité de porteurs majoritaires pour les échantillons de TiO_2 recuit et ceux modifiés par un dépôt d'oxyde de fer à -1,5V et -1,3V.

Les courbes présentent une pente positive, ce qui confirme que tous les matériaux sont de type n. Après le dépôt d'oxyde de fer amorphe, cette pente diminue fortement, indiquant une augmentation significative de la densité de donneurs.

Le dépôt d'oxyde de fer modifie aussi le potentiel de bande plate, qui devient plus positif (passant de -0,70 V à -0,43 V vs Ag/AgCl), ce qui reflète une élévation du niveau de Fermi vers la bande de conduction. En parallèle, la densité de donneurs augmente nettement, passant de $4.38 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour le TiO_2 pur à $1.66 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ pour l'échantillon $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ déposé à -1,3 V.

Cette évolution est liée à l'effet du potentiel cathodique appliqué pendant le dépôt. Ce potentiel favorise une réduction partielle des espèces métalliques et la formation d'un oxyde de fer amorphe riche en défauts électroniques (comme les lacunes d'oxygène et les ions Fe^{3+}).

Ces défauts augmentent la densité de porteurs, créant un gradient de concentration électronique et modifiant l'architecture énergétique du matériau.

Les résultats, à la fois graphiques et numériques, montrent clairement que le dépôt d'oxyde de fer amorphe à des potentiels cathodiques améliore la conductivité, le niveau de Fermi, et donc les performances potentielles en photoélectrochimie ou pour le stockage d'énergie.

I.6 Construction du diagramme d'énergie des bandes

Afin de mieux comprendre le transfert de charge à l'interface électrode TiO_2 /électrolyte contenant le couple redox Fe^{2+}/Fe , nous avons tout d'abord extrait le potentiel de bande plate de la structure nanotubulaire de TiO_2 à partir des courbes de Mott-Schottky, avec une valeur de $U_{\text{FB}} \approx -0,7 \text{ V}$ vs Ag/AgCl. Ensuite, nous avons calculé le potentiel de Nernst du couple Fe^{2+}/Fe dans les conditions expérimentales ($\text{pH} \approx 2,5$), ce qui nous a permis de tracer le diagramme d'énergie de l'interface, illustrant les niveaux énergétiques relatifs et les mécanismes possibles de transfert d'électrons comme le montre la **figure III.6**.

- **Calcul de potentiel thermodynamique de Nernst**

Pour construire le diagramme d'énergie du système Ti/solution (Fe^{2+}/Fe), notre étude a débuté par le calcul des potentiels de Nernst correspondant aux couples redox impliqués.

$$U_{\text{eq}(\text{M}^{n+}/\text{M})} = U^0_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{M}^{n+}]}{[\text{M}]}$$

- **Pour le couple (Fe^{2+}/Fe) :**

$$U_{\text{eq}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = U^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} + \frac{0.06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

Sachant que : $U^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44\text{V/ESH}$ où : $U^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 - 0,197 = -0,63 \text{ V /Ag/AgCl}$

Donc : $U_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,75 \text{ V/ Ag/AgCl}$

- **Pour le couple (H^+/H_2) :**

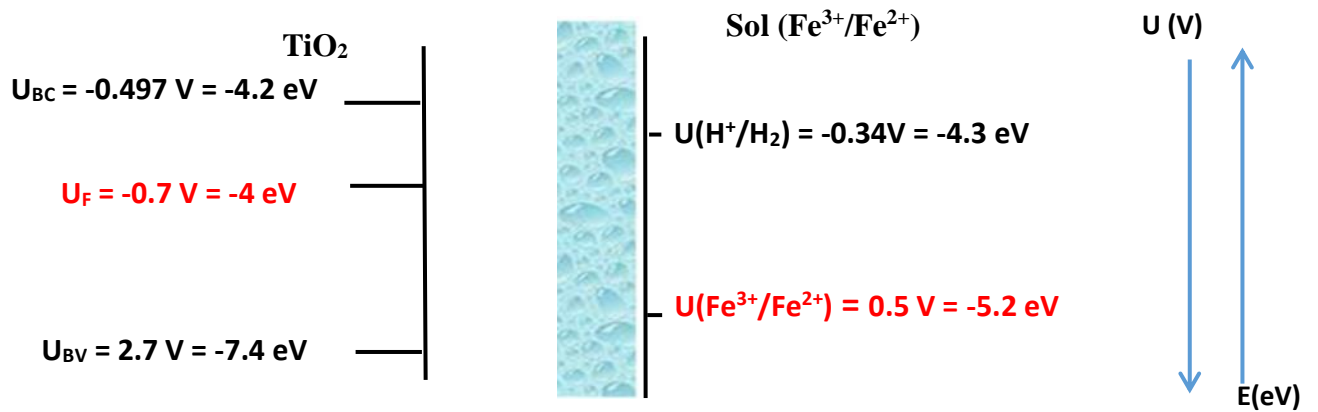
$$U_{\text{eq}(\text{H}^+/\text{H}_2)} = U^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 0.06 \text{ pH}$$

Ce qui donne : $U_{\text{eq}(\text{H}^+/\text{H}_2)} = -0.34 \text{ V/ Ag/AgCl}$

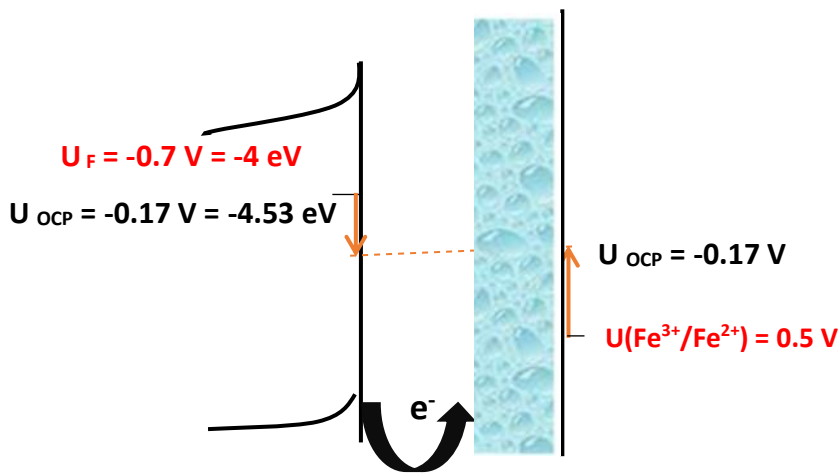
La relation suivante relie le potentiel avec l'énergie :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{ref}} + \mathbf{q} (\mathbf{U})$$

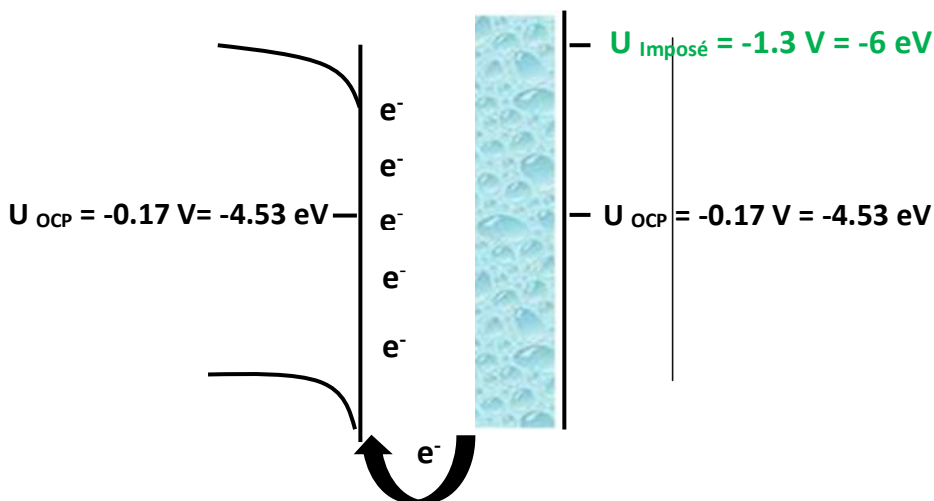
Où : $E_{\text{ref}} = -4.64 \text{ eV}$ et $q = -1e$, Donc : $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -3.89 \text{ eV}$ et $E_{\text{H}^+/\text{H}} = -4.3 \text{ eV}$



a) – avant contact



b) Après contact (situation d'appauvrissement) ($|U_F| < |U_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}|$)



c) Potentiel imposé (situation d'accumulation) ($|U_F| > |U_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}|$)

Figure III.6 : Diagrammes de bandes d'énergie de l'interface n-TiO₂/solution Fe²⁺

Avant la mise en contact, le système est constitué de deux phases distinctes : le semiconducteur TiO_2 , de type n, possède une bande de conduction située à $-0,47 \text{ V}$ vs Ag/AgCl et une bande de valence estimée à 2.7 V , pour un gap de $3,2 \text{ eV}$. Son niveau de Fermi est proche de la bande de conduction, donc plus négatif (plus élevé en énergie) que celui de l'électrolyte. Ce dernier est défini par le potentiel redox du couple Fe^{2+}/Fe , situé à $+0,50 \text{ V}$ vs Ag/AgCl . Cela signifie que les électrons dans le TiO_2 sont plus énergétiques que ceux présents dans l'électrolyte.

Lors du contact entre le semi-conducteur TiO_2 et l'électrolyte, un transfert d'électrons se produit du TiO_2 vers l'électrolyte oxydant. Ce transfert génère une zone d'appauvrissement dans le semi-conducteur, caractérisée par une courbure ascendante des bandes d'énergie et la formation d'une barrière de potentiel (de type Schottky). Les niveaux de Fermi des deux phases s'alignent alors pour atteindre l'équilibre thermodynamique, correspondant au potentiel à circuit ouvert (OCP) d'environ $-0,17 \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

En appliquant un potentiel plus négatif que ce potentiel d'équilibre (U_{OCP}), on élève artificiellement le niveau de Fermi du TiO_2 , ce qui induit une situation d'accumulation. Les électrons affluent alors vers la surface du semi-conducteur : ils proviennent à la fois du volume, où ils migrent sous l'effet du champ électrique interne, et du circuit externe, via une injection contrôlée par le potentiostat. Cette double contribution enrichit fortement la surface en électrons, favorisant ainsi la réduction des ions Fe^{2+} en fer métallique. Ce phénomène s'accompagne d'une courbure descendante des bandes, signature énergétique caractéristique de l'état d'accumulation.

I.7 Caractérisations optiques

La caractérisation optique des électrodes a été réalisée par spectroscopie UV-Visible en mode solide, dans une plage de longueurs d'onde comprise entre 200 et 900 nm . L'absorbance des échantillons a été mesurée afin d'évaluer leur capacité à absorber la lumière et à estimer leur énergie de gap optique. Cette analyse a permis de comparer les propriétés optiques du TiO_2 seul et du TiO_2 modifié par électrodéposition d'oxyde de fer.

I.7.1 Spectres d'absorbance UV-Vis

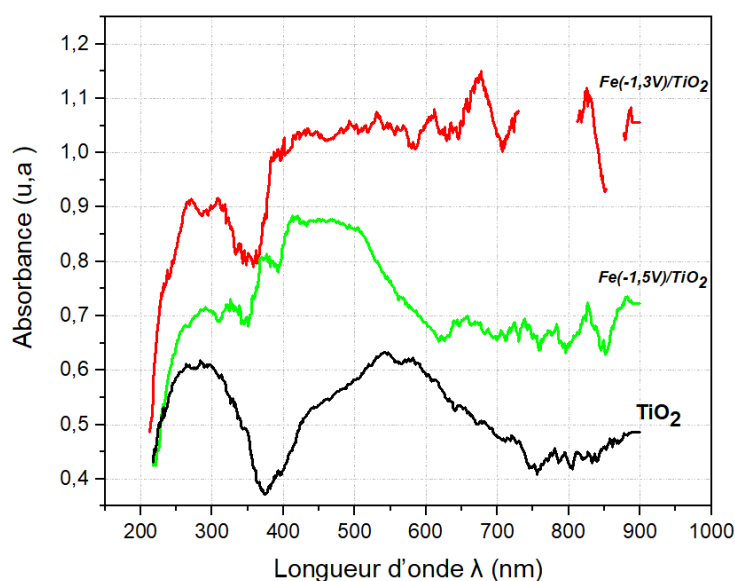


Figure III.7 : Spectres d'absorbance des échantillons.

L'analyse UV-Visible en mode solide a été réalisée afin de comparer les propriétés optiques de l'électrode TiO_2 pure avec celles des électrodes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, obtenues par électrodéposition à $-1,3\text{ V}$ et $-1,5\text{ V}$ vs Ag/AgCl . Le spectre du TiO_2 montre un pic d'absorbance centré autour de $330\text{--}350\text{ nm}$, caractéristique de la transition bande-bande ($\text{O}^{2-} 2p \rightarrow \text{Ti}^{4+} 3d$) typique de la phase anatase.

Après électrodéposition, une nette augmentation de l'absorbance est observée sur toute la plage spectrale ($200\text{--}900\text{ nm}$), traduisant une amélioration de la capacité d'absorption lumineuse. Cette évolution est attribuée à la présence de fer métallique et d'oxydes de fer (Fe^{2+}/Fe), tels que Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 , qui peuvent introduire des états intermédiaires dans la bande interdite du TiO_2 , favorisant ainsi les transitions optiques dans le visible [23].

L'électrode $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtenue à $-1,3\text{ V}$ présente la plus forte absorbance, notamment dans la région visible ($> 400\text{ nm}$), ce qui traduit une modification notable des propriétés optiques du matériau. Cette amélioration est particulièrement avantageuse pour les applications en photoélectrochimie et en stockage d'énergie, car elle permet une meilleure utilisation du spectre solaire. L'électrode déposée à $-1,3\text{ V}$ apparaît ainsi comme la plus performante du point de vue optique.

- Détermination de gap avec la méthode de Tauc

La bande interdite optique des échantillons a été déterminée à l'aide de la méthode de Tauc, qui repose sur l'analyse des spectres d'absorbance obtenus par spectroscopie UV-Visible. Cette méthode permet d'estimer l'énergie de transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction.

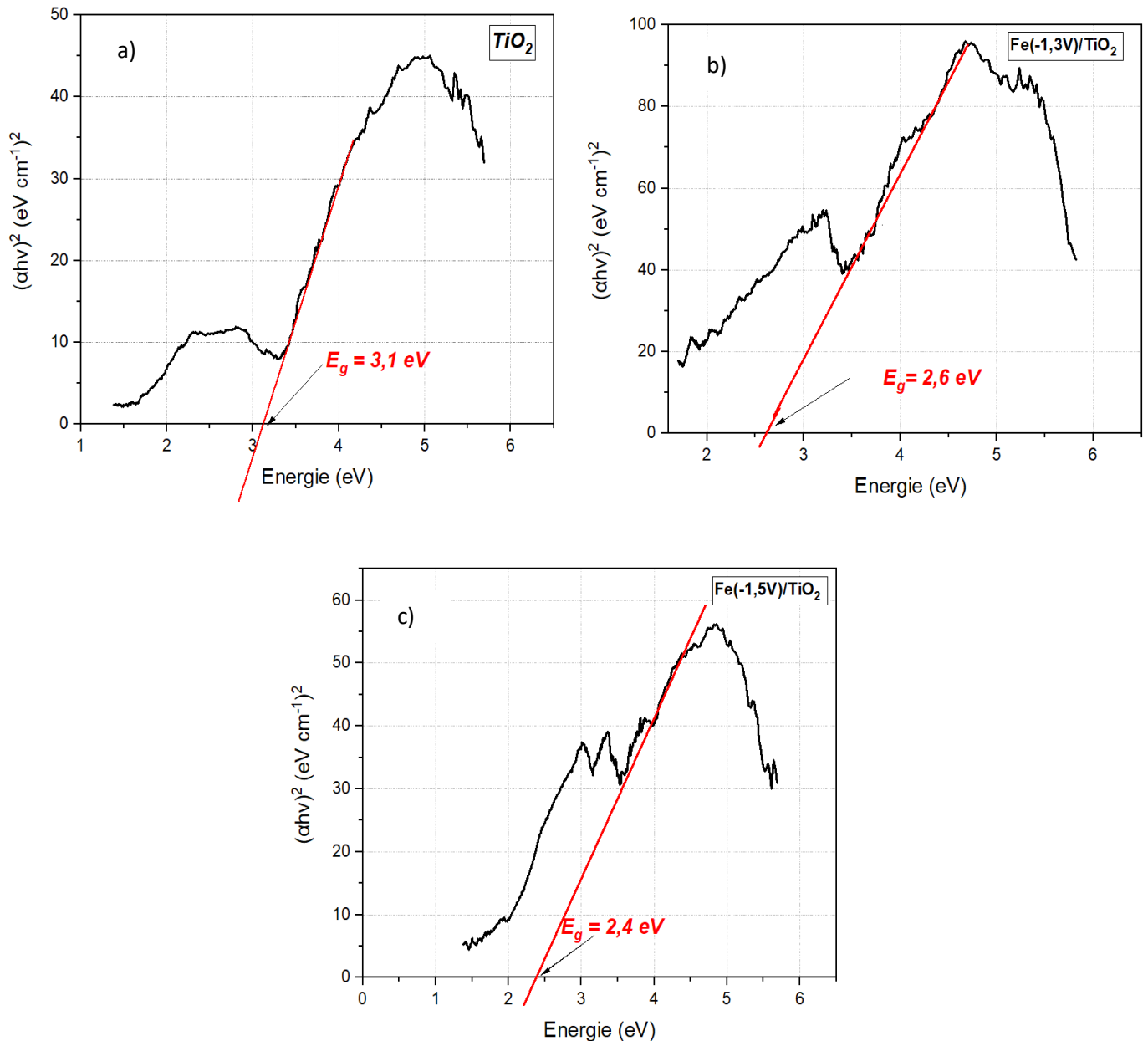


Figure III.8 : Détermination de la bande d'énergie de gap avec la méthode de Tauc

a) TiO_2 , b) Fe_2O_3 (-1.3V) / TiO_2 , c) Fe_2O_3 (-1.5V) / TiO_2 .

Les courbes de Tauc ont été tracées pour chaque échantillon en $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie. L'extrapolation linéaire de la portion linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses a permis d'estimer la valeur de E_g .

L'objectif de cette analyse est d'évaluer l'évolution de la bande interdite (E_g) du TiO_2 suite à une modification de surface par dépôt électrochimique d'oxyde de fer. Pour l'échantillon de TiO_2 pur (**Fig. III.8a**), E_g est de 3,1 eV, une valeur typique de la phase anatase, caractérisée par une absorption limitée à l'ultraviolet. Lorsque du fer est déposé à $-1,3$ V (**Fig. III.8b**), E_g diminue à 2,6 eV, ce qui peut s'expliquer par la formation de niveaux électroniques intermédiaires à l'interface entre le fer et le TiO_2 , ou par des perturbations de la structure de surface. À $-1,5$ V (**Fig. III.8c**), une diminution plus nette à 2,4 eV est observée, suggérant une modification plus importante de la surface due à un dépôt plus abondant. Cette réduction apparente de la bande interdite n'est donc pas liée à un dopage du réseau cristallin, mais plutôt à la formation d'une hétérojonction de type n-n entre le TiO_2 et les oxydes de fer, facilitant l'absorption de la lumière visible et améliorant le potentiel photocatalytique du système.

Tableau III.2 : Evolution de l'énergie de band de gap des trois échantillons avec la méthode de Tauc.

	TiO_2	$\text{Fe}(-1.5\text{V})/\text{TiO}_2$	$(-\text{Fe } 1.3\text{V})/\text{TiO}_2$
E_g (eV)	3.1	2.4	2.6

II. EVALUATIONS DES PERFORMANCES DES ELECTRODES

Après l'élaboration et la caractérisation des électrodes, des tests fonctionnels ont été réalisés afin d'évaluer leur activité photoélectrochimique pour la production d'hydrogène ainsi que leurs performances en stockage d'énergie

II.1 Activité photoélectrochimique

Après avoir réalisé des mesures UV-Vis, les électrodes se sont révélées stables et actives sur un large domaine de potentiel, avec une réduction notable de la bande interdite (gap), suggérant une meilleure absorption dans le domaine du visible. Ces résultats encourageants nous ont conduit à entreprendre des mesures de photocourant, dans le but de développer des électrodes sensibles à la lumière visible, capables de valoriser l'énergie solaire.

L'objectif de ce travail était d'orienter les recherches vers des applications en photoélectrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène solaire, une voie prometteuse pour le développement d'énergies renouvelables propres et durables.

II.1.1 Voltammétrie linéaire

Les mesures photoélectrochimiques ont été réalisées dans une solution de NaOH 1M en présence et en absence de la lumière visible, afin d'évaluer la réponse des différents échantillons : TiO₂ pur, Fe₂O₃/TiO₂ déposé à -1,3 V et -1,5 V, avant et après recuit. Les courbes obtenues sont des voltammogrammes linéaires, représentant la densité de courant en fonction du potentiel appliqué (**Fig.III.9**).

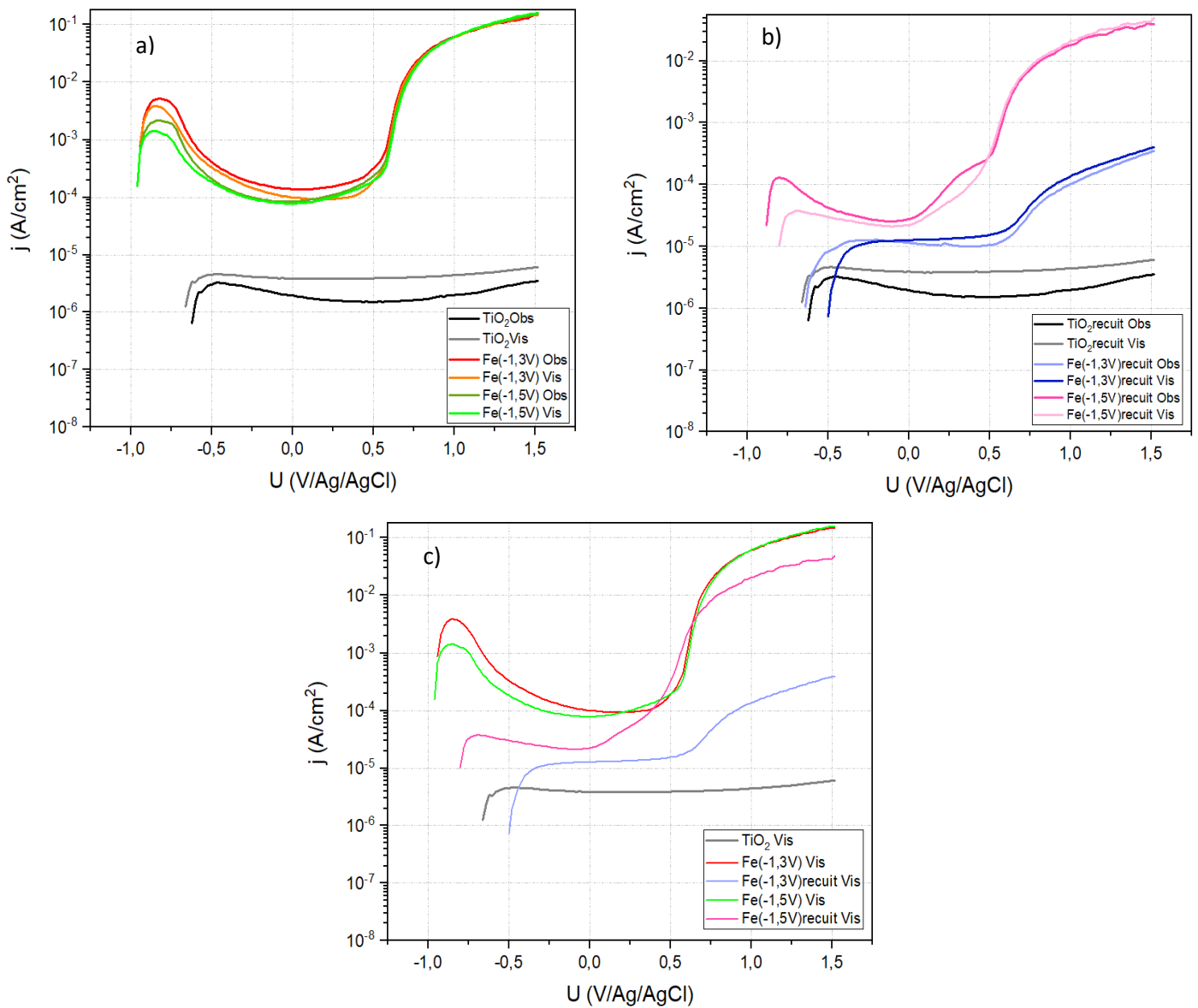


Figure III.9 : Voltammogrammes linéaires de Fe₂O₃ (-1.3V) /TiO₂ et Fe₂O₃ (-1.5V) /TiO₂ obtenus a) Avant Recuit (obs et Vis) b) Après Recuit (Obs et Vis) c) Comparaison avant et après recuit (Vis).

La **Figure (III.9 a)** présente les réponses électrochimiques des échantillons $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ déposés à $-1,3$ V et $-1,5$ V vs Ag/AgCl, avant recuit indique que les mesures photoélectrochimiques effectuées sur les nanotubes de TiO_2 seuls ont montré un photocourant net sous éclairage, ce qui confirme leur activité en réponse à la lumière, comme rapporté dans la littérature. Cependant, après le dépôt d'oxyde de fer, en appliquant des potentiels de $-1,3$ V et $-1,5$ V vs Ag/AgCl, aucun photocourant n'a été détecté. Ce résultat peut s'expliquer par un effet d'écran : l'oxyde de fer déposé en grande quantité peut bloquer l'entrée de la lumière ou empêcher la séparation des charges (électrons et trous), ce qui empêche la réaction photoélectrochimique.

Ce résultat est étonnant, car les mesures UV-Visible ont montré que les électrodes modifiées absorbent mieux la lumière sur une large plage (200–800 nm) et que leur gap optique a été réduit jusqu'à environ 2,4 eV. Pourtant, aucun photocourant n'a été détecté. En revanche, les courants mesurés dans l'obscurité étaient plus élevés que ceux du TiO_2 pur, ce qui indique un comportement surtout électrochimique. Cela peut s'expliquer par une meilleure conductivité liée à la présence de fer métallique, ou à des propriétés électroniques particulières de l'électrode. Il est aussi possible que des chemins de fuite (shunts) se soient formés, dérivant le courant et empêchant la génération de courant sous lumière

La **Figure (III.9 b)** présente les réponses électrochimiques des échantillons $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ déposés à $-1,3$ V et $-1,5$ V vs Ag/AgCl, après un recuit à 450 °C pendant 1h30, en présence et en absence de lumière. Aucun photocourant n'a été observé après traitement thermique, confirmant l'absence d'activité photoélectrochimique, comme avant recuit. En revanche, on note une diminution notable de l'activité électrochimique, en particulier pour l'échantillon déposé à $-1,3$ V.

Cette baisse de performance peut être liée à la transformation complète de la structure de surface : la morphologie en 'rose de sable', observée avant recuit, disparaît totalement à $-1,3$ V, tandis qu'elle reste partiellement préservée à $-1,5$ V. Cela suggère que la structure amorphe du fer avant recuit (probablement un mélange de Fe et d'oxydes non cristallisés) est plus favorable à l'activité électrochimique que l'hématite cristallisée formée après recuit. En particulier, la morphologie de type 'rose de sable' semble jouer un rôle positif dans les réactions électrochimiques, bien qu'elle ne soit pas suffisante pour induire une activité photoélectrochimique efficace.

Il est important de souligner que l'augmentation de l'absorbance optique et la réduction de la bande interdite ne se traduisent pas nécessairement par une amélioration de l'activité photoélectrochimique. En effet, une meilleure absorption de la lumière permet de capter une plus grande portion du spectre solaire, mais cela n'implique pas automatiquement une conversion

efficace de l'énergie lumineuse en courant. Des facteurs tels que la séparation des charges photogénérées, la mobilité des porteurs, la recombinaison électron-trou, ou encore la présence de défauts ou de chemins de fuite (shunts), jouent un rôle déterminant dans l'efficacité globale du dispositif. Ainsi, une modification optique favorable peut être contrebalancée par une dégradation des propriétés électroniques ou structurales, entraînant une faible activité photoélectrochimique malgré un bon rendement d'absorption

II.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Avant d'effectuer les mesures d'impédance électrochimique, la stabilité des électrodes a été vérifiée par plusieurs cycles de tests électrochimiques. Les courants obtenus sont restés reproductibles, et aucune dégradation notable des performances n'a été observée. Cela indique que les électrodes ont conservé leur intégrité et leur activité électrochimique au cours du temps. Sur cette base, des mesures SEI ont ensuite été réalisées en présence de la lumière visible pour les électrodes non recuites, dans le but d'identifier l'origine du courant observé en l'absence de photocourant, et de distinguer les contributions capacitives et résistives. La **Figure III.10** illustre les résultats obtenus.

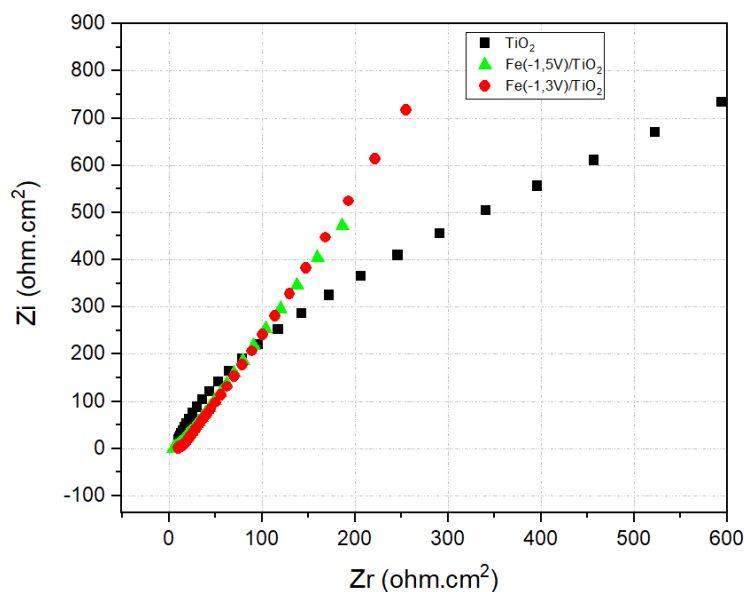


Figure III.10 : Courbes d'impédances tracées dans le plan de Nyquist pour les trois électrodes en présence de la lumière Visible.

Les mesures d'impédance électrochimique (SEI) montrent une nette évolution du comportement après modification des électrodes.

L'analyse des courbes de Nyquist montre que le TiO_2 pur présente une boucle semi-circulaire prononcée, caractéristique d'un comportement contrôlé par le transfert de charge, avec une résistance interfaciale notable. En revanche, pour les échantillons modifiés par du dépôt d'oxyde de fer à $-1,3$ V et $-1,5$ V (non recuits), les courbes adoptent une forme quasi linéaire, avec une inclinaison d'environ 70° , traduisant un comportement capacitif prédominant de type double couche. Ce changement indique que le dépôt d'oxyde de fer limite le transfert de charge à l'interface, rendant le courant essentiellement capacitif. De plus, l'électrode déposée à $-1,5$ V présente des valeurs d'impédance plus élevées que celle à $-1,3$ V, ce qui peut être dû à un dépôt plus épais ou moins conducteur, induisant une impédance de diffusion accrue. Cette transition d'un comportement faradique à un comportement capacitif est cohérente avec l'absence de photocourant observée lors des mesures photoélectrochimiques.

II.1.3 Mécanisme proposé pour le transfert de charge

À la lumière des résultats électrochimiques et photoélectrochimiques obtenus, il est essentiel de mieux comprendre le rôle joué par le fer et ses oxydes déposés en surface des nanotubes de TiO_2 . Les observations faites sur les courbes de Nyquist et les balayages linéaires de potentiel révèlent une nette modification du comportement interfacial en fonction du potentiel de dépôt d'oxyde du fer. L'évolution du profil d'impédance, passant d'un régime contrôlé par le transfert de charge (pour TiO_2 pur) à un comportement capacitif (pour $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), ainsi que l'absence de photocourant mesuré, suggèrent une perturbation du transport des porteurs photogénérés. Ces constats indiquent que la présence du fer pourrait induire des effets de barrière à l'interface ou agir comme centre de recombinaison. Afin de mieux cerner ces phénomènes, un schéma du mécanisme de transfert de charge est proposé ci-dessous **Figure III.11**.

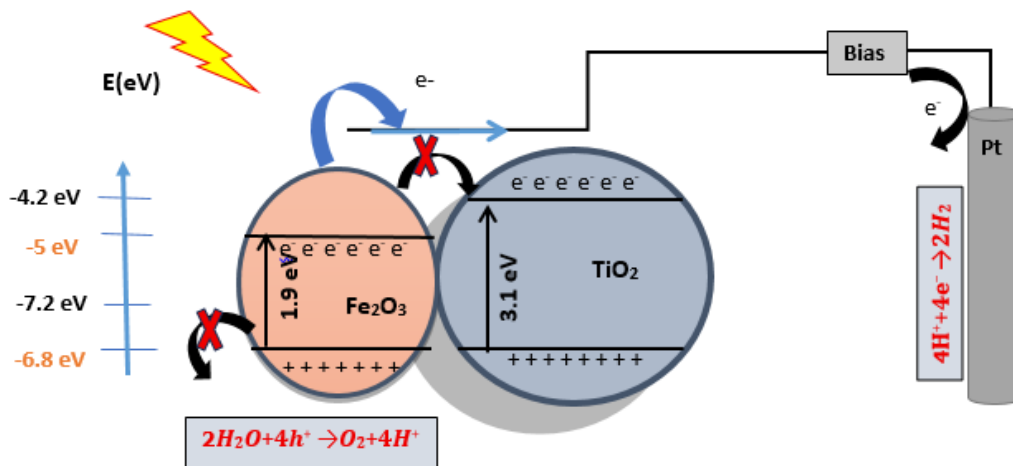


Figure III.11 : Mécanisme proposé pour le transfert de charge entre TiO_2 et Fe_2O_3 .

Bien que les électrodes à base de Fe_2O_3 amorphe déposées sur TiO_2 présentent une bonne activité électrochimique, elles ne montrent aucune réponse photoélectrochimique sous illumination. Ce comportement s'explique par deux facteurs principaux. D'une part, un effet d'écran optique se produit : la couche d'oxyde de fer recouvre entièrement la surface des nanotubes de TiO_2 , empêchant la lumière d'atteindre le semi-conducteur photoactif. D'autre part, l'alignement des bandes d'énergie est défavorable : la bande de conduction de Fe_2O_3 (-4.8 à -5.0 eV) est plus basse que celle du TiO_2 (-4.2 eV), ce qui bloque le transfert des électrons photoexcités de l'oxyde de fer vers le TiO_2 . Les électrons générés dans Fe_2O_3 se recombinent donc rapidement, sans pouvoir être exploités pour un photocourant. Malgré cela, la bonne réponse électrochimique observée peut être attribuée à la présence de fer métallique (Fe^0) en surface, en plus de l'oxyde, qui participe à des processus redox $\text{Fe}^0 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, renforçant la capacité de stockage via des mécanismes pseudocapacitifs.

II.2 Performances en stockage d'énergie

Comme les électrodes modifiées ne se sont pas montrées actives en photoélectrochimie notamment en raison de leur faible sensibilité à la lumière visible et de l'absence de photocourant, elles ne convenaient pas à l'application initialement visée : la production d'hydrogène.

Face à ces résultats, nous avons donc décidé de réorienter notre travail vers le stockage d'énergie, en explorant les propriétés capacitives des électrodes afin d'évaluer leur potentiel pour des applications en supercondensateurs ou systèmes de stockage à base d'oxydes métalliques.

Afin d'évaluer les performances des matériaux élaborés pour le stockage de l'énergie, des mesures électrochimiques ont été réalisées, notamment des voltammogrammes cycliques (CV) et des courbes de charge-décharge galvanostatique (GCD).

II.2.1 Analyse des courbes de voltampérométrie cyclique

Les courbes CV ont été réalisées en balayant le potentiel appliqué de 0 V à 0.8 V (en fonction des conditions expérimentales), à une vitesse de balayage spécifique de (10, 50, 100, 250, 500 mV/s). Les mesures ont été effectuées dans une solution de Na₂SO₄ 1M. Les voltammogrammes ainsi sont regroupés sur la **Figure III.12**

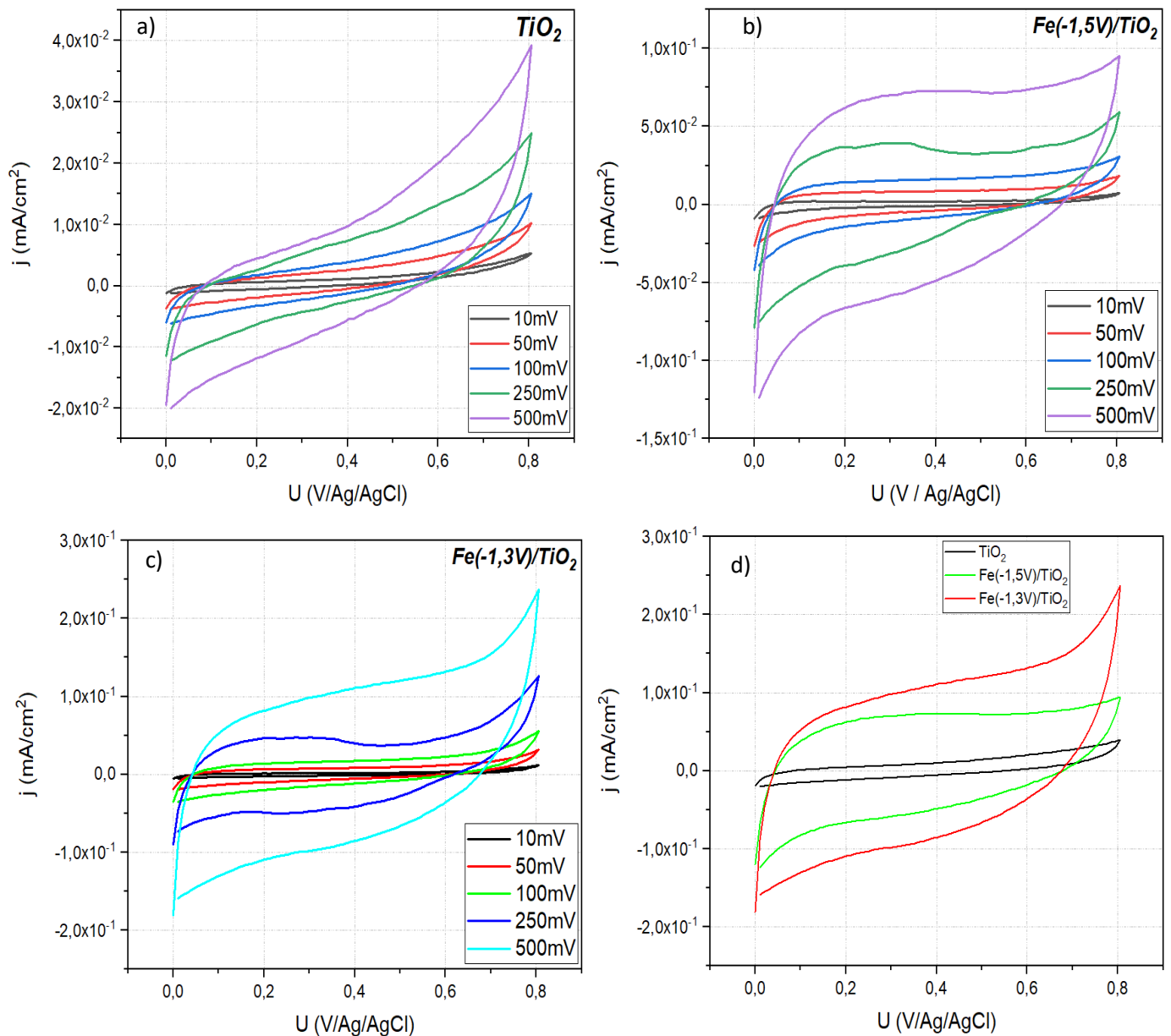


Figure III.12 : Voltammogrammes cyclique obtenus pour **a) TiO_2 , b) $Fe_2O_3 (-1.5V)/TiO_2$,**

c) $Fe_2O_3 (-1.3V)/TiO_2$, d) Les trois échantillons à 500 mV/s

Les analyses de voltampérométrie cyclique (**Fig. III.12**) réalisées dans une solution neutre de Na_2SO_4 mettent en évidence une influence marquée de la vitesse de balayage sur la densité de courant. Pour l'ensemble des échantillons, une augmentation de cette vitesse entraîne une hausse progressive du courant, caractéristique d'un comportement capacitif ou pseudocapacitif contrôlé par la surface active des électrodes. Ce phénomène est particulièrement accentué pour l'électrode $Fe_2O_3 (-1,3 V)/TiO_2$, qui présente des courants nettement plus élevés, surtout à

grande vitesse, traduisant une meilleure réactivité électrochimique et un transfert de charge plus rapide. De plus, la partie anodique des courbes montre un courant sensiblement plus important pour les échantillons modifiés, en particulier Fe_2O_3 (-1,3 V) / TiO_2 , ce qui suggère des processus d'oxydation plus prononcés et une contribution redox accrue.

Ce comportement s'explique par la modification induite lors du dépôt électrochimique à -1,3 V, conduisant vraisemblablement à la formation d'un oxyde de fer amorphe. Cette phase, favorable aux processus redox réversibles (Fe^{2+}/Fe) et aux interactions efficaces avec les ions $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ de l'électrolyte, contribue à l'apparition d'un comportement pseudocapacitif marqué. En comparaison, le TiO_2 non modifié conserve un courant capacitif faible, typique d'un semi-conducteur de type n.

II.2.2 Analyse des courbes de charge-décharge galvanostatique

Des mesures de charge-décharge galvanostatique (GCD) ont été réalisées afin d'évaluer les performances capacitives des électrodes. Les courbes (**Fig.III.13**) obtenues présentent l'évolution de la tension en fonction du temps sous l'application d'un courant constant.

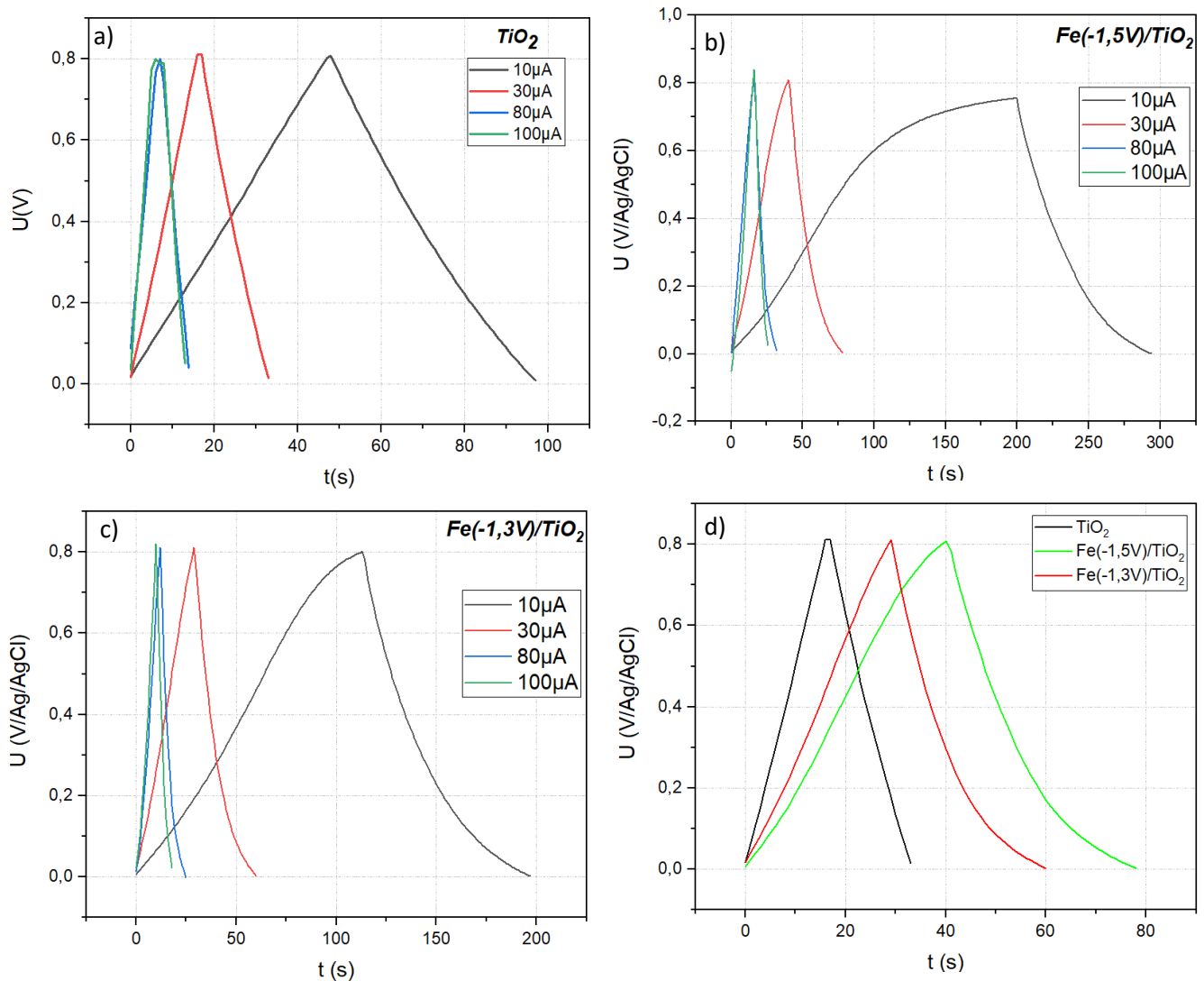


Figure III.13 : Courbe de charge décharge galvanostatique **a)** - TiO_2 , **b)** $Fe_2O_3 (-1.5V) /TiO_2$, **c)** $Fe_2O_3 (-1.3V) /TiO_2$, **d)** les trois électrodes à $30\mu A$.

Les mesures de charge/décharge galvanostatique (GCD), réalisées à différents courants (de 10 à 100 μA), ont permis d'évaluer les performances électrochimiques des électrodes TiO_2 , $Fe_2O_3 (-1.3 V) /TiO_2$ et $Fe_2O_3 (-1.5 V) /TiO_2$. On observe que plus le courant appliqué est élevé, plus le processus est rapide, avec une diminution des durées de charge et de décharge. À courant constant (30 μA), $Fe_2O_3 (-1.5 V) /TiO_2$ présente la plus longue durée de décharge, suivie de $Fe_2O_3 (-1.3 V) /TiO_2$, puis de TiO_2 seul, ce qui indique une capacité spécifique plus élevée pour les électrodes modifiées.

Les courbes GCD des échantillons modifiés présentent une forme légèrement incurvée lors de la décharge, signe d'un comportement pseudocapacitif dû aux transitions redox du fer.

En revanche, TiO_2 montre une courbe plus linéaire, caractéristique d'un stockage capacitif de type double couche.

En termes de rendement de charge/décharge, les efficacités coulombiques sont de 94,1 % pour TiO_2 , 106,9 % pour Fe_2O_3 (-1.3 V) / TiO_2 (valeur légèrement surestimée), et 95,0 % pour Fe_2O_3 (-1.5 V) / TiO_2 . Ces valeurs montrent une bonne réversibilité électrochimique dans l'ensemble. Toutefois, il est important de souligner qu'une grande efficacité coulombique ne signifie pas forcément une grande capacité : Fe_2O_3 (-1.3 V) / TiO_2 , malgré son efficacité élevée, présente une capacité inférieure à celle du système Fe_2O_3 (-1.5 V) / TiO_2 .

Ainsi, Fe_2O_3 (-1.5 V) / TiO_2 apparaît comme le meilleur matériau, offrant le compromis optimal entre capacité spécifique élevée et stabilité, et se distingue comme le plus adapté pour les applications de stockage d'énergie.

II.2.3 Comparaison des capacités spécifiques : CV vs GCD

Dans cette étude, la capacité spécifique des électrodes a été évaluée à partir des courbes de voltampérométrie cyclique (CV) **Figure III.14.a** et de charge-décharge galvanostatique (GCD) **Figure III.14.b**. Pour la CV, elle a été estimée à partir de l'aire sous la courbe, ce qui permet de prendre en compte les contributions pseudocapacitifs. Pour la GCD, elle a été déterminée à partir du temps de décharge sous courant constant, reflétant directement le comportement capacitif du matériau.

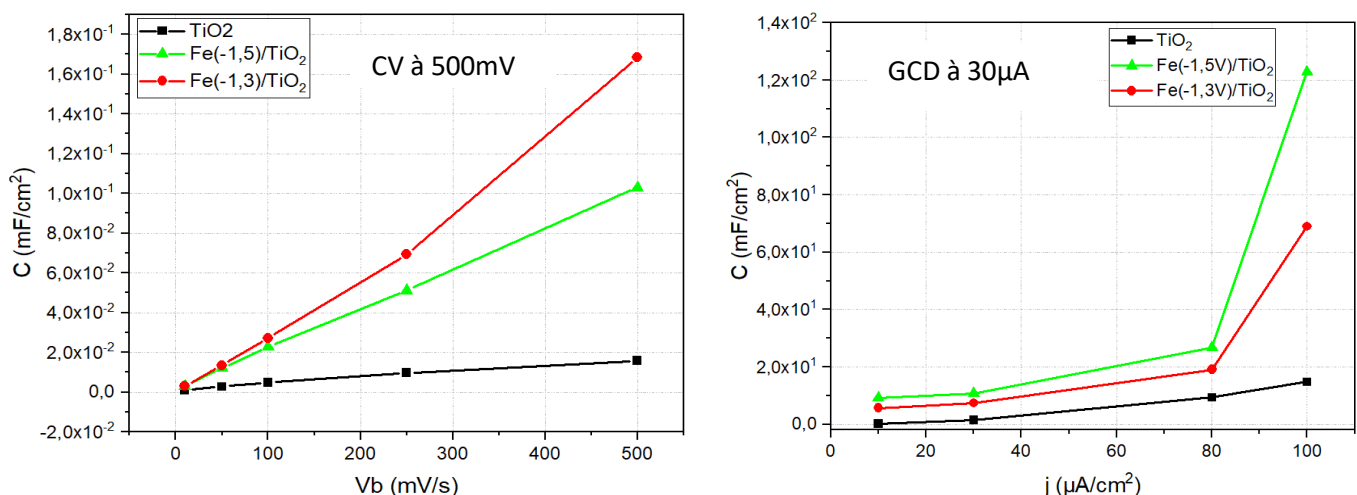


Figure III.14 : Courbes de capacité obtenus **a)** à partir des CV **b)** à partir des GCD.

Les capacités spécifiques obtenues à partir des courbes CV et GCD montrent des tendances globalement cohérentes, bien que les valeurs et l'ordre des capacités varient légèrement selon la méthode utilisée.

D'après les courbes CV, l'électrode Fe_2O_3 (-1.3 V) / TiO_2 présente la plus grande capacité spécifique, suivie de Fe_2O_3 (-1.5 V) / TiO_2 , puis de TiO_2 seul. Les capacités obtenues sont relativement faibles, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} mF/cm², ce qui reflète principalement le comportement capacitif de surface et les contributions pseudocapacitives observées à faible balayage.

En revanche, les résultats issus des courbes GCD révèlent un ordre inverse : Fe_2O_3 (-1.5 V) / TiO_2 affiche la plus grande capacité, suivie de Fe_2O_3 (-1.3 V) / TiO_2 , puis du TiO_2 pur. Les capacités sont ici nettement plus élevées, allant de 10^1 à 10^2 mF/Cm², ce qui s'explique par une meilleure exploitation de la charge stockée dans le volume du matériau, ainsi que par la nature pseudocapacitive plus marquée sous régime galvanostatique.

Cette différence d'ordre et d'amplitude entre les deux techniques met en évidence le caractère complémentaire de la CV (sensibilité aux processus rapides en surface) et du GCD (mesure plus représentative de la capacité globale du matériau). Globalement, l'électrode Fe_2O_3 (-1.5 V) / TiO_2 se distingue comme la plus performante en termes de capacité totale, tandis que Fe_2O_3 (-1.3 V) / TiO_2 montre une bonne réponse capacitive en CV, traduisant un bon comportement électrochimique de surface.

II.2.4 Tests de stabilité

Les mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées à vitesse de balayage constante de 500mV/s sur un grand nombre de cycles (1000 cycles), les différents cycles ainsi enregistrés sont présentes sur la **Figure III.15**

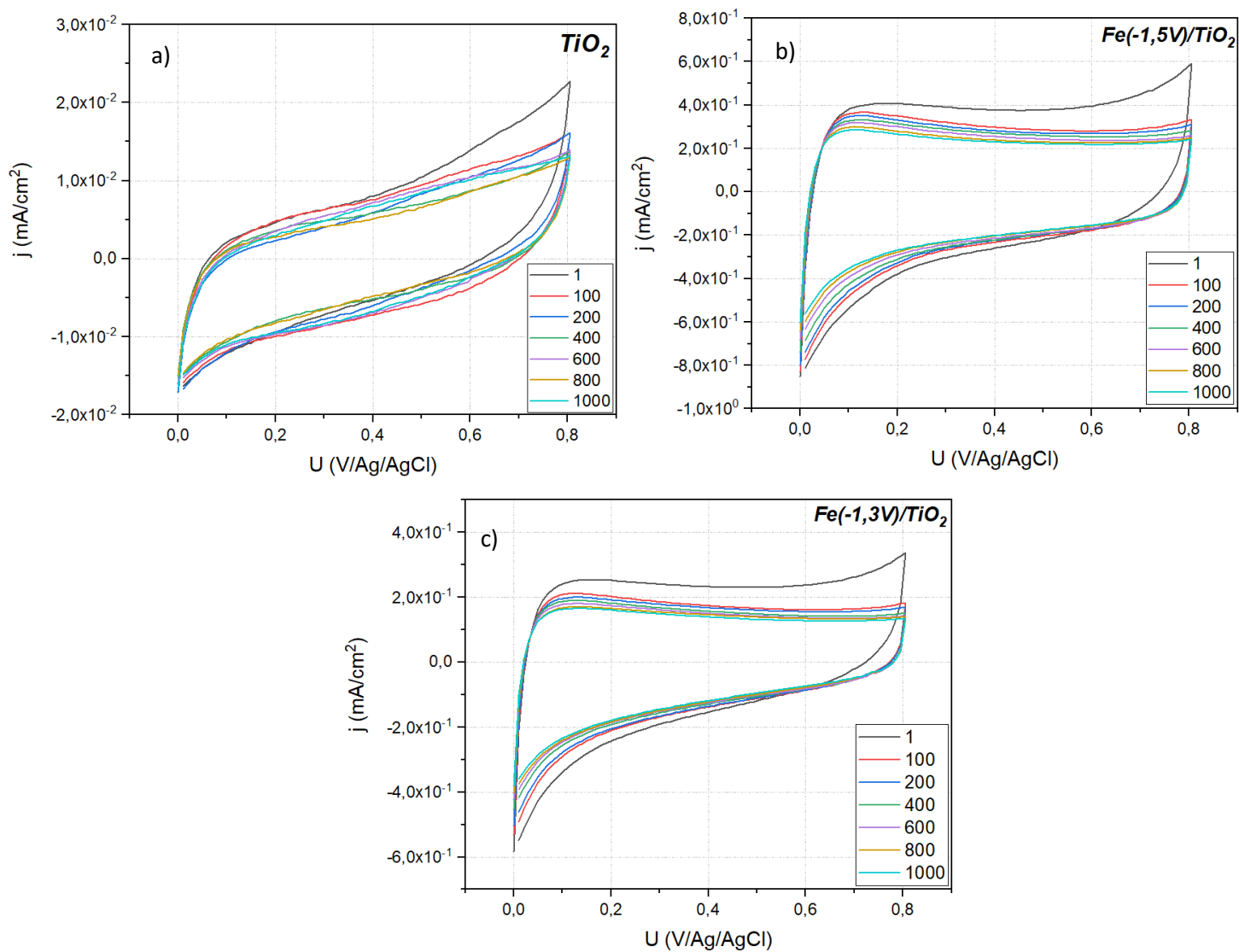


Figure III.15 : Courbe de multi voltampérométrie cyclique **a)** - TiO_2 , **b)** Fe_2O_3 (-1.5V) / TiO_2 ,
c) Fe_2O_3 (-1.3V) / TiO_2 .

Sur les voltammogrammes (**Fig. III.15**) enregistrés entre le 1er et le 1000e cycle pour les trois électrodes (TiO_2 , Fe_2O_3 (-1,3 V) / TiO_2 et Fe_2O_3 (-1,5 V) / TiO_2), on remarque que la partie cathodique reste globalement stable tout au long du cyclage. En revanche, la partie anodique diminue progressivement, indiquant une perte d'activité oxydative.

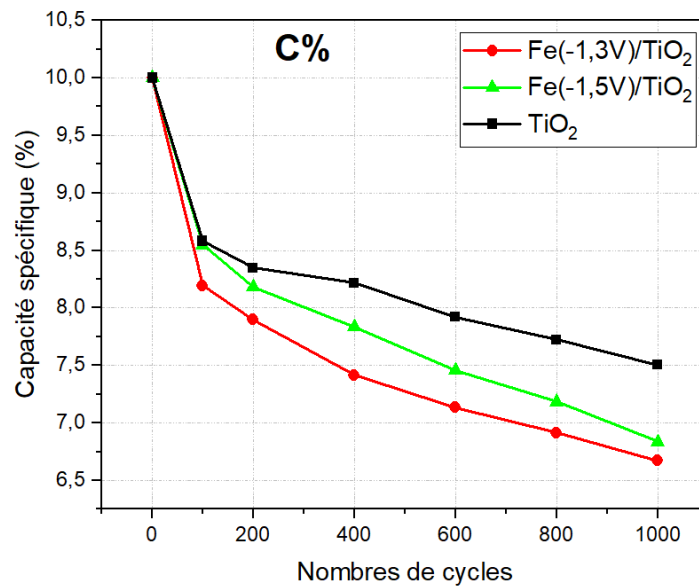


Figure III.16 : Courbe de Rétention.

Et d'après la **figure (III. 16.)** on remarque que parmi les trois, l'électrode TiO_2 montre la meilleure stabilité cyclique, avec un pourcentage de capacité conservée plus élevé après 1000 cycles, puis (-1.5V/ TiO_2) ce qui témoigne d'une meilleure réversibilité des réactions redox et d'une structure plus résistante à la dégradation.

II.2.5 Diagramme de Ragone

Pour conclure, le diagramme de Ragone a été tracé en considérant les densités surfaciques d'énergie et de puissance, afin de comparer les performances des électrodes élaborées.

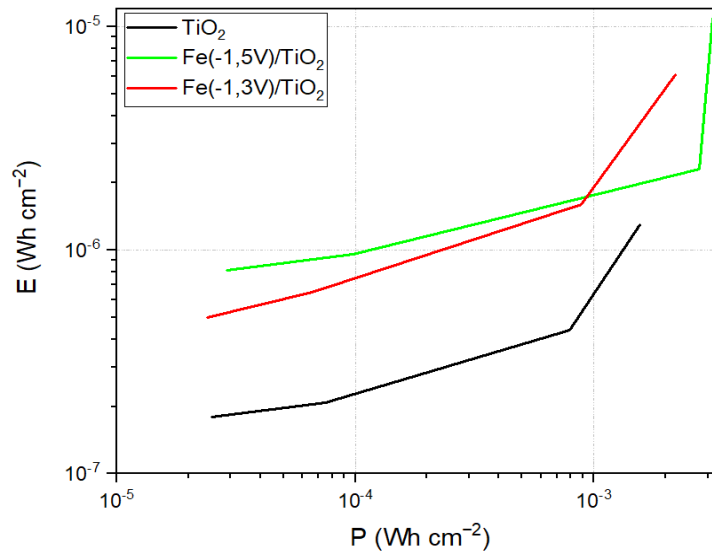


Figure III.17 : Diagramme de Ragone.

Le diagramme de Ragone (**Fig. III.17**) obtenu montre que les dispositifs étudiés présentent une énergie spécifique comprise entre 10^{-7} et 10^{-5} Wh/cm², et une puissance spécifique allant de 10^{-5} à 10^{-2} W/cm². Ces valeurs sont caractéristiques des systèmes pseudocapacitifs en couches minces, tels que les électrodes à base de TiO₂ modifié par dépôt d'oxyde de fer. La position des courbes dans cette plage indique que les électrodes offrent un bon compromis entre stockage d'énergie et capacité de réponse rapide. On observe que les échantillons modifiés (notamment Fe₂O₃ (-1.5 V) /TiO₂) se situent dans la partie supérieure droite du graphe, traduisant une capacité à délivrer une puissance élevée tout en stockant plus d'énergie. À l'inverse, le TiO₂ pur se situe dans une zone plus basse, confirmant ses performances limitées. Ces résultats confirment l'intérêt des électrodes modifiées pour des applications en micro-supercondensateurs.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit pleinement dans le contexte de la transition énergétique, qui cherche à répondre aux besoins croissants en énergie renouvelable par des technologies durables et peu coûteuses. Deux axes prioritaires orientent les recherches actuelles : l'exploitation directe de l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène vert, et le développement de systèmes performants de stockage d'énergie. C'est dans cette perspective que nous avons élaboré, par voie électrochimique, des électrodes nanostructurées à base de TiO_2 , modifiées par un dépôt de Fe_2O_3 , avec pour ambition initiale d'exploiter la lumière solaire dans des dispositifs de photoélectrolyse.

Le choix du fer repose sur des critères à la fois économiques et techniques : il est abondant, peu coûteux, non toxique et compatible avec les procédés électrochimiques. L'élaboration a été réalisée par anodisation du titane pour former des nanotubes de TiO_2 , suivie d'un dépôt cathodique de fer à deux potentiels ($-1,3 \text{ V}$ et $-1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl). Sur le plan optique, les électrodes modifiées ont montré une meilleure absorption de la lumière sur une large plage (200–800 nm) et une réduction apparente du gap optique jusqu'à $2,4 \text{ eV}$, ce qui laissait espérer une bonne activité photoélectrochimique.

Cependant, les mesures sous illumination n'ont révélé aucun photocourant, indiquant que les électrodes n'étaient pas sensibles à la lumière. Cette absence de réponse photoélectrochimique est principalement due à un recouvrement excessif des nanotubes par le dépôt de fer, empêchant la pénétration de la lumière et la génération de charges photoproduites. Ce constat nous a conduits à réorienter notre étude vers le stockage d'énergie, afin d'exploiter le comportement électrochimique des électrodes.

Les tests électrochimiques ont montré que, malgré l'absence d'activité photo, les électrodes présentent une activité électrochimique notable, en particulier grâce à leur morphologie en rose de sable, caractéristique des dépôts amorphes. Parmi les deux potentiels testés, l'électrode déposée à $-1,5 \text{ V}$ s'est révélée la plus performante et la plus stable en stockage, avec une capacité spécifique plus élevée et une meilleure tenue cyclique. Elle a également mieux conservé sa structure après recuit. À l'inverse, l'échantillon déposé à $-1,3 \text{ V}$ a subi une transformation plus importante, avec une perte de morphologie et une baisse d'activité. Ces différences suggèrent que la structure amorphe et poreuse du Fe_2O_3 joue un rôle déterminant dans le comportement électrochimique, et que sa conservation est essentielle.

Ainsi, bien que les électrodes n'aient pas répondu aux attentes en photoélectrochimie, leur réactivité électrochimique intéressante, associée à la simplicité du procédé d'élaboration et à l'utilisation de matériaux peu coûteux comme le fer, ouvre des perspectives concrètes pour le développement de systèmes de stockage d'énergie durables.

Pour approfondir ce travail, il serait pertinent de :

- Réaliser des caractérisations complémentaires (DRX, XPS) pour mieux comprendre la structure et les états d'oxydation du fer ;
- Optimiser les conditions de dépôt en appliquant des potentiels plus modérés (ex. $-0,9$ V) afin de mieux contrôler l'épaisseur et d'éviter l'étouffement optique ;
- Conserver la phase amorphe du Fe_2O_3 , plus favorable à l'activité électrochimique ;
- Et enfin, introduire des co-catalyseurs pour améliorer la séparation des charges et tenter de restaurer l'activité photoélectrochimique.

En conclusion, ce travail met en lumière le potentiel des électrodes à base de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ élaborées par voie électrochimique, notamment pour des applications en stockage d'énergie à bas coût, avec un intérêt particulier pour l'électrode obtenue à $-1,5$ V, qui a montré un bon compromis entre performance, stabilité et simplicité de fabrication.

Références

Bibliographiques

Références

- [1] Zhang, Y., et al. (2022). *Rational design of photoelectrodes and electrolytes for solar water splitting: Progress and perspectives*. *Chemical Society Reviews*, **51**(15), 6591–6625. <https://doi.org/10.1039/D2CS00081E>
- [2] Li, X., et al. (2023). *Advanced nanostructured electrode–electrolyte interfaces for high-performance energy devices*. *Nano Energy*, **110**, 108320. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108320>
- [3] Nguyen, T. T., et al. (2024). *Hybrid semiconductor composites for integrated hydrogen production and energy storage applications*. *Materials Today Energy*, **37**, 101214. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2024.101214>
- [4] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**, 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [5] Sivula, K., & van de Krol, R. (2016). Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, **1**, 15010. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.10>
- [6] Grimes, C. A., Varghese, O. K., & Ranjan, S. (2007). *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68238-9>
- [7] Tarascon, J.-M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **414**, 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [8] Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, **7**, 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- [9] Patel, S., Patel, S. K., Singh, R. S., & Patel, R. P. (2024). Review on recent advancements in the role of electrolytes and electrode materials on supercapacitor performances. *Discover Nano*, **19**, 188. <https://doi.org/10.1186/s11671-024-04053-1>
- [10] Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B. (2013). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Nature Materials*, **12**, 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>
- [11] Zhang, X., et al. (2020). Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical water splitting performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**(12), 14176–14184. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23077>
- [12] Chen, W., et al. (2021). Enhanced PEC performance of crystalline Fe₂O₃-modified TiO₂ nanotubes. *Electrochimica Acta*, **386**, 138571. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138571>
- [13] Wang, F., et al. (2022). Synergistic effect of Fe₂TiO₅ and Co-catalyst for highly efficient water oxidation. *Nature Communications*, **13**, 2445. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30022-0>
- [14] Raza, A., et al. (2023). Enhanced visible-light PEC activity of CdS/Fe₂O₃/TiO₂ NTs heterostructures. *RSC Advances*, **13**, 1856–1865. <https://doi.org/10.1039/D2RA07798D>
- [15] Bai, L., et al. (2021). Fe₂O₃ nanosheets decorated TiO₂ nanotubes for high-performance supercapacitors. *Ceramics International*, **47**(7), 9397–9404. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.190>

Références Bibliographique

- [16] Yang, H., et al. (2022). Ion-implanted Fe-doped TiO₂ nanotubes with improved capacitive performance. *Journal of Power Sources*, **520**, 230205. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230205>
- [17] Liu, Y., et al. (2023). α -Fe₂O₃@TiO₂ core-shell nanotube arrays for enhanced energy storage performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **935**, 167321. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167321>
- [18] Rekeb, L., Hammadou, L., Kadri-Benbrahim, A., & Chainet, E. (2019). *Highly broadband plasmonic Cu film modified Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic performance*. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**(21), 10541–10553. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.188>
- [19] Rekeb, L. (2014). *Élaboration des couches minces du fer et caractérisations physicochimiques* [Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie].
- [20] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (2nd ed.). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- [21] Koza, J. A., & Mola, B. (2017). Electrodeposition of iron from acidic solutions : Influence of pH and dissolved oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **800**, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.013>
- [22] Lemos, M. Z., Jaerger, S., Horsth, D. F. L., Villalba, J. C., et al. (2023). Synthesis and characterization of iron oxides and their application as inorganic pigments in white paint. *Coloration Technology*, **140**(5), 769–781. <https://doi.org/10.1111/cote.12735>
- [23] Patel, S., Patel, S. K., Singh, R. S., & Patel, R. P. (2024). Review on recent advancements in the role of electrolytes and electrode materials on supercapacitor performances. *Discover Nano*, **19**, 188. <https://doi.org/10.1186/s11671-024-04053-1>

Résumé

Dans le cadre de la transition énergétique, ce travail porte sur l'élaboration d'électrodes nanostructurées $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ par voie électrochimique, destinées à la photoélectrochimie et au stockage d'énergie. Les électrodes ont été obtenues par anodisation suivie d'un dépôt cathodique de fer à $-1,3$ V et $-1,5$ V vs Ag/AgCl. Bien qu'une absorption lumineuse élargie et une réduction du gap optique aient été observées, aucune photoactivité significative n'a été détectée, en raison d'un recouvrement excessif des nanotubes. L'étude s'est donc orientée vers le stockage, où l'électrode à $-1,5$ V a montré la meilleure capacité et stabilité. Sa morphologie amorphe de type « rose de sable » a favorisé la conductivité et la surface active. Ce travail souligne le potentiel des électrodes $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ pour le stockage d'énergie à faible coût, tout en ouvrant des pistes d'optimisation sur la structure et les conditions de dépôt.

Mots-clés : Transition énergétique, TiO_2 , Fe_2O_3 , électrode nanostructurée, dépôt électrochimique, photoélectrochimie, stockage d'énergie, supercondensateur.

Abstract

In the context of the energy transition, this work focuses on the electrochemical fabrication of nanostructured $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ electrodes for photoelectrochemical and energy storage applications. The electrodes were prepared by anodizing titanium to form TiO_2 nanotubes, followed by iron electrodeposition at -1.3 V and -1.5 V vs Ag/AgCl. Despite improved light absorption and a reduced optical band gap, no significant photoactivity was observed, likely due to excessive coverage of the nanotubes. The study was then redirected toward energy storage, where the -1.5 V electrode showed the best capacitance and cycling stability. Its amorphous "rose-like" morphology enhanced conductivity and active surface area. This work highlights the potential of low-cost $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ electrodes for energy storage and suggests optimization strategies for structure and deposition control.

Keywords :

Energy transition, TiO_2 , Fe_2O_3 , nanostructured electrode, electrochemical deposition, photoelectrochemistry, energy storage, supercapacitor.

Les Annexes

1-Diagramme de prédominance C- PSO_4

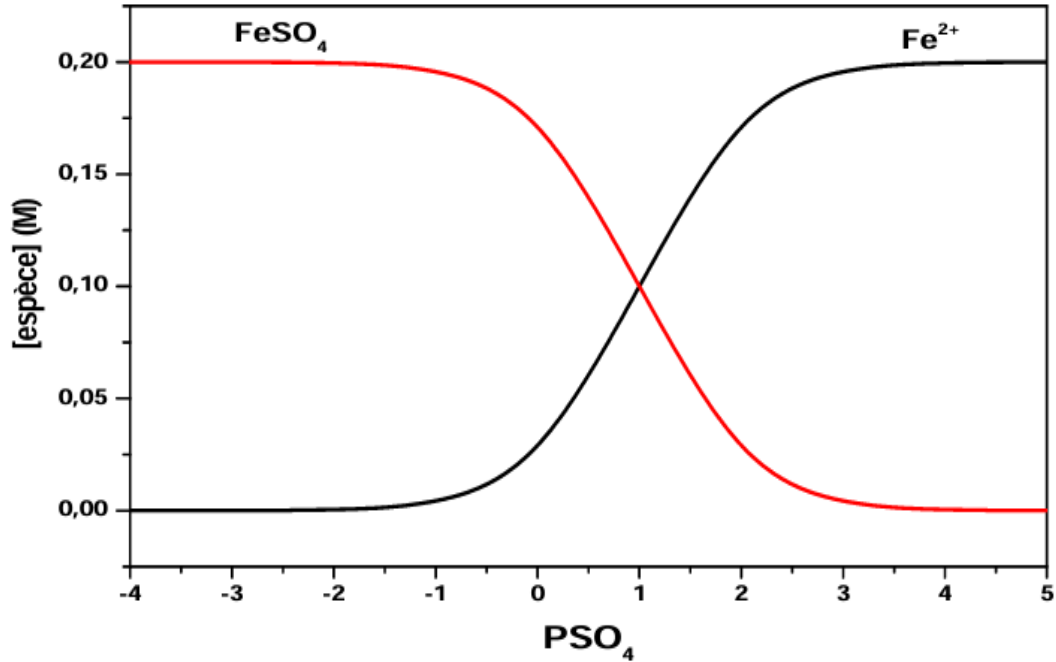


Figure 1 : Distribution des complexes de fer en milieu sulfate.

2. Diagramme E-pH

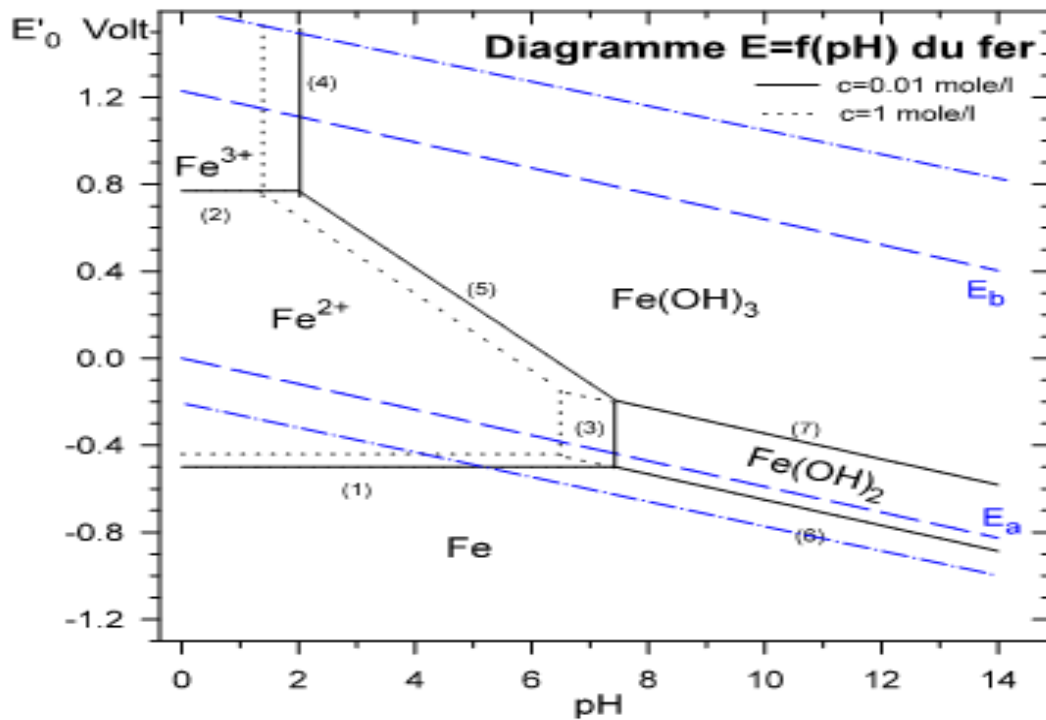


Figure 2 : Diagramme E-pH de Fer.

3. Diagramme de phase de fer-Oxygène

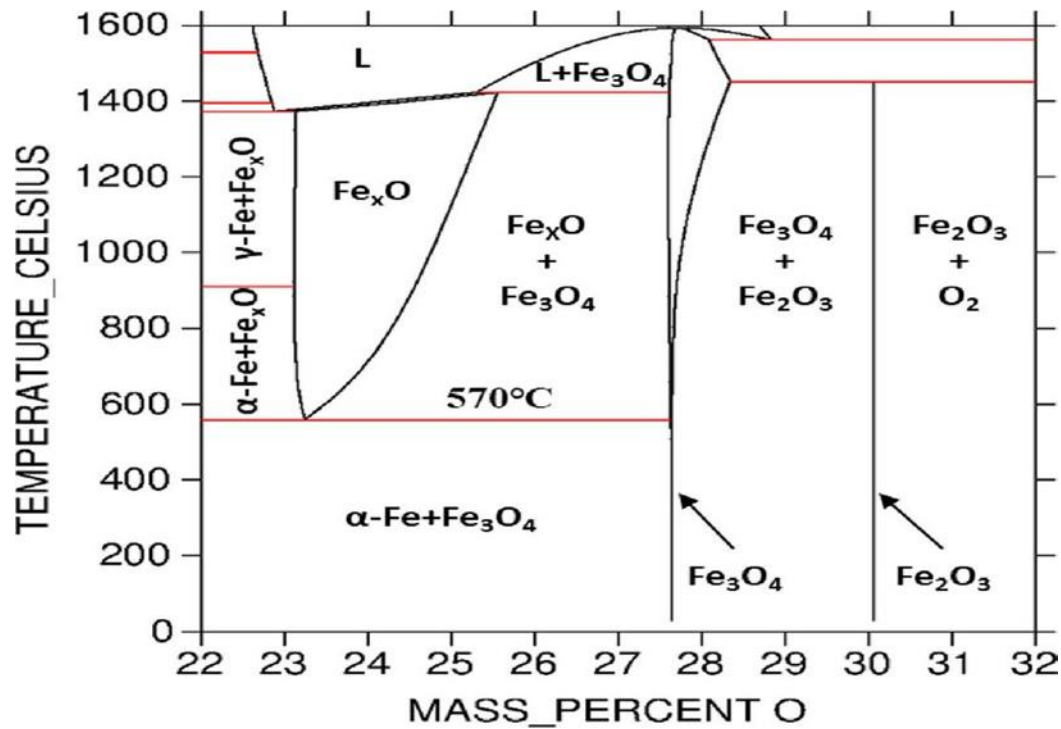


Figure 3 : Diagramme de phase Fer – oxygène.

4. Les différentes couleurs d'oxydes de fer

Tableau : Les différentes couleurs d'oxydes de fer

Formule	Nom	Couleur
FeO	Oxyde de fer (II)	Noir
Fe ₃ O ₄	Oxyde de fer (II, III) (magnétite)	Noir métallique
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer (III) (hématite)	Rouge-brun
Fe(OH) ₂	Hydroxyde de fer (II)	Vert pâle
Fe(OH) ₃	Hydroxyde de fer (III)	Brun orangé / rouge
FeO(OH)	Oxhydroxyde de fer (III) (goethite)	Jaune brun