



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME MASTER

Domaine : Science de la matière

Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par :

Mlle. AMMI Hadjer

Intitulé :

**Caractérisation d'un Semi-Conducteur d'Oxyde
de Fer Synthétisé par Anodisation Electrochimique**

Soutenu le : 26 / 11 / 2020

Devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------------|--------------|-------|----------------------|
| Président : | A. NAIMI | M.C.B | Université de Bouira |
| Encadreur: | L. BOUHDJER | M.C.A | Université de Bouira |
| Co-Encadreur: | S. MOKHTARI | M.A.A | Université de Bouira |
| Examineur : | H. KHELFAANE | M.C.B | Université de Bouira |
| Examineur: | N. TOUKA | M.C.A | Université de Bouira |

Remerciements

*Je tiens, tout d'abord, à remercier Dieu, **ALLAH**, le tout puissant et miséricordieux, pour m'avoir donné le courage, la force ainsi que la capacité de pouvoir mener jusqu'au bout de ce modeste travail.*

*J'adresse mes profondes reconnaissances et mes chaleureux remerciements à mes promoteurs : Monsieur **BOUHDJER Lazhar** et Monsieur **MOKHTARI Salim**, pour les connaissances qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, de la confiance qu'ils m'ont témoignée, pour m'avoir guidé et orienté tout au long de mon projet et surtout pour leurs aimables disponibilités.*

*Je voudrais également remercier les membres de mon jury : Mr. **A. NAIMI**, Mr. **H. KHELFANE** et Mr. **N. TOUKA**, pour m'avoir honoré en portant leur attention sur ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent à tout le personnel du Réacteur Ès Salam du Centre de recherche Nucléaire de Birine, plus spécialement à Mr. **N. SELMI**.*

*Je tiens, aussi, à remercier **mes parents** qui n'ont ménagé aucun effort pour que je réussisse dans mes études.*

Enfin, je remercie vivement toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin afin que je puisse accomplir mon travail en toute quiétude.

Table des matières

| | |
|------------------------------------------|-----------|
| Introduction générale | 01 |
| Références bibliographiques | 03 |

Chapitre I : Etude Bibliographique

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| I .1 Introduction | 04 |
| I .2 Généralités sur le Fer | 04 |
| I .3 Présentation de l'hématite α -Fe ₂ O ₃ | 05 |
| I .3 .1 Définition | 05 |
| I .3 .2 Propriétés de l'hématite | 06 |
| I .4 Méthodes de synthèse des nanotubes d'hématite | 08 |
| I .4 .1 L'oxydation Thermique | 08 |
| I .4 .2 l'électrofilage | 08 |
| I .4 .3 la déposition Electrochimique | 08 |
| I .4 .4 Anodisation Electrochimique | 09 |
| I .5 Les effets de diverses conditions sur l'anodisation électrochimique | 10 |
| I .5 .1 Oxydation par anodisation simple et double anodisation | 10 |
| I .5 .2 Effet du temps et de la durée d'anodisation | 12 |
| I .5 .3 Effet de la teneur en eau H ₂ O | 13 |
| I .5 .4 Effet de la durée | 17 |
| I .5 .5 Effet du potentiel appliqué | 18 |
| I .5 .6 Effet de la teneur en eau H ₂ O | 20 |
| I .5 .7 Effet de la teneur en NH ₄ F | 21 |
| I .5 .8 Effet de la température | 22 |
| I .5 .9 Effet de la température de recuit | 23 |
| I .6 Conclusion | 27 |
| Références du chapitre I | 29 |

Chapitre II : Protocole de Synthèse et Méthodes de Caractérisation

Partie 01 : Procédure expérimentale

| | |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| II .1 Introduction | 30 |
| II .2 Protocole de prétraitement | 30 |
| II .3 Produits utilisés | 31 |
| II .4 Protocole d'élaboration de nanostructure d'oxyde de fer | 32 |

Partie 02 : Méthodes de caractérisation

| | |
|---------------------------------------------------------|----|
| II .5 Fluorescence des rayons X (FRX) | 33 |
| II .6 Diffraction des rayons X (DRX) | 36 |
| II .6 .1 Exploitation des spectres DRX | 37 |
| II .7 Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) | 40 |
| Références du chapitre II | 41 |

Chapitre III : Résultats et discussion

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1 Introduction | 43 |
| III. 2 Imagerie des échantillons synthétisés | 43 |
| III. 2 .1 Après l'anodisation | 43 |
| III. 2 .2 Après la calcination | 43 |
| III.3 Caractérisation quantitative | 44 |
| III.4 Caractérisation structurale | 46 |
| III.4.1 Les paramètres de maille et la distance interréticulaire | 49 |
| III.4.2 La taille des cristallites et les paramètres des micro-contrainte | 53 |

| | |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| III.4. 3 La comparaison des tailles de cristallite | 58 |
| III.5 Caractérisation par spectroscopie FT-IR | 58 |
| Références du chapitre III | 60 |
| Conclusion générale..... | 61 |

Liste des figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I .1 : Propriétés de l'élément chimique Fe [2] | 04 |
| Figure I .2 : Structure de la surface d'hématite [2] | 06 |
| Figure I .3 : Structure de bande de l'hématite [9] | 07 |
| Figure I .4 : Schéma expérimentale de l'électrodéposition et les nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ ancrées sur un substrat en verre revêtu d'un film ITO [12] | 08 |
| Figure I .5 : Illustration schématique du montage expérimental d'anodisation | 09 |
| Figure I .6 : Représentation schématique de la synthétisation des nanotubes α -Fe ₂ O ₃ par simple et double anodisation électrochimique[16]..... | 10 |
| Figure I .7 : Images de (MEB) : (a), (b) des échantillons élaborés par anodisation simple (c) et (d) des échantillons élaborés par double anodisation [16] | 11 |
| Figure I .8 : Le spectre de Raman des échantillons anodisés par simple et double anodisation [16] | 11 |
| Figure I .9 : La densité de photocourant en fonction des mesures de potentiel qui indiquent l'efficacité de nanostructure comme photocatalyseur [16]..... | 12 |
| Figure I .10 : Images de MEB de couches minces de nanotiges Fe ₂ O ₃ à différents temps d'anodisation [17] | 12 |
| Figure I .11 : Images de MEB des nanotubes d'hématite obtenu avec diverses teneurs en eau [17]..... | 13 |
| Figure I .12 : Résultat : a) DRX et b) SPX d'un film mince des nanotiges α -Fe ₂ O ₃ pour un temps d'anodisation 90s [17] | 14 |
| Figure I .13 : La densité de photocourant des 4 échantillons (1 cm ²) sous lumière solaire simulée [17] | 14 |

| | | |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I .14 : | (a) Image vue de dessus de MEB de réseaux des nanotubes d'oxyde fer anodisé et l'image en coupe transversale d'échantillon, (b) Image de MET de l'échantillon amorphe anodisé préparé dans des conditions identiques [23] | 16 |
| Figure I .15 : | Les images MEB de couches d'oxyde de fer anodisées dans différentes durées [23] | 17 |
| Figure I .16 : | La densité de courant au cours de l'anodisation de la feuille de fer [23] | 18 |
| Figure I .17 : | Représentation schématique de modèle d'évolution et de formation de la morphologie des réseaux de nanotubes hautement orientés et d'oxyde de fer lisse avec les images de MEB [23] | 18 |
| Figure I .18 : | Les images MEB en vue de dessus des couches d'oxyde de fer fabriqués dans différents potentiels, où l'insert est l'image de la coupe transversale de chaque échantillon [23]..... | 19 |
| Figure I .19 : | Transitoire de densité de courant enregistrée au cours de l'anodisation de la feuille de fer à différents potentiels[23] | 19 |
| Figure I .20 : | Images de dessus de MEB de couches d'oxyde de fer fabriquées à différentes concentrations de H ₂ O où l'écart est l'image en coupe transversale de chaque échantillon [23] | 20 |
| Figure I .21 : | Transitoire de densité de courant enregistré pendant l'anodisation d'une feuille de fer [23] | 20 |
| Figure I .22 : | Images MEB de dessus de la couches d'oxyde de fer fabriquées à différentes concentrations de NH ₄ F [23] | 21 |
| Figure I .23 : | Transitoire de densité de courant enregistré pendant l'anodisation d'une feuille de fer [23] | 21 |
| Figure I .24 : | Images de dessus et transversal de MEB de couches d'oxyde de fer fabriquées à différentes températures [23] | 22 |
| Figure I .25 : | La densité de courant enregistré pendant l'anodisation d'une feuille de fer [23] | 22 |
| Figure I .26 : | Images de dessus de FESEM de nanotubes d'oxyde de fer recuits dans l'air pendant 2 h sous des vitesses de chauffage et de refroidissement de 2 °C/min à différentes températures de recuit [23] | 23 |
| Figure I .27 : | Modèle de DRX de ces nanotubes d'oxyde de fer recuit[23] | 23 |
| Figure I .28 : | Images en vue de dessus de MEB des NTs α -Fe ₂ O ₃ préparés par anodisation d'une feuille de fer[24] | 24 |
| Figure I .29 : | Le motif EDS représentatif des NT α -Fe ₂ O ₃ enregistré dans 400 s[24] | 25 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I .30 : Analyse DRX de la feuille de fer et les nanotubes de Fe ₂ O ₃ avant et après recuit dans une atmosphère d'oxygène pendant 1h à différents Température [24] | 26 |
| Figure I .31 : Spectre d'absorbance UV-vis [24] | 27 |

Chapitre II : Protocole de Synthèse et Méthodes de Caractérisation

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure II .1 : Protocole de nettoyage du substrat de fer pur | 32 |
| Figure II .2 : Un multimètre pour mesurer la résistance | 33 |
| Figure II .3 : Le protocole expérimental pour la méthode d'ionisation électrochimique | 33 |
| Figure II .4 : Schéma du dispositif expérimental de la spectrométrie de fluorescence des rayons X | 34 |
| .. | |
| Figure II .5 : Les systèmes de spectromètre pour mesurer l'intensité du spectre de fluorescence x a) WD-FRX,b) ED-FRX | 35 |
| Figure II .6 : Schéma représentant le principe et la loi de Bragg de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires | 36 |
| Figure II .7 : Schéma représentant le principe de FT-IR | 41 |

Chapitre III : Résultats et discussion

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FigureIII.1 : Les feuilles de fer oxydé sous forme de goethite α -FeOOH | 43 |
| FigureIII.2 : La calcination Les feuilles de fer oxydé dans le four sous une température de 450 0C | 44 |
| FigureIII.3 : Le spectre de de DRX obtenu par le X'Pert High-Score plus , a) pour l'échantillon1,b) pour l'échantillon 2 | 46 |
| FigureIII.4 : Diagramme de diffraction des rayons X d'échantillon 1(20 V, 60 min) d'oxyde de fer après l'anodisation électrochimique | 47 |
| FigureIII.5 : Diagramme de diffraction des rayons X d'échantillon 2(30V,30 min) d'oxyde de fer après l'anodisation électrochimique | 48 |
| FigureIII.6 : La présentation structurale de la maille primitive d'hématite α -Fe ₂ O ₃ | 52 |

| | | |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III.7 : | La présentation structurel de la maille primitive d'hématite-proto $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$ | 52 |
| Figure III.8 : | La présentation structurelle de la maille primitive de magnétite Fe_3O_4 | 52 |
| Figure III.9 : | Le tracé de l'équation de WS-H pour les nanoparticules d'oxyde de fer pour : a) l'échantillon 1 (20 V, 60 min) et b) l'échantillon 2 (30 V, 30 min) | 56 |
| Figure III.10 : | Le graphique expérimental de MDU pour les nanoparticules d'oxyde de fer a) pour l'échantillon 1, b) pour l'échantillon 2 | 57 |
| Figure III.11 : | Le Spectre FT-IR d'échantillon d'oxyde de fer, (a) dans 20V, 60 min (b) dans 30V , 30 min | 59 |

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude Bibliographique

| | | |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I .1 : | Propriétés des oxydes de fer [3] | 05 |
| Tableau I .2 : | Propriétés physico-chimiques de l'hématite [6] | 06 |
| Tableau I .3 : | Une comparaison de la densité de photocourants avec des études Similaires [18 - 22] | 15 |

Chapitre II : Protocole de Synthèse et Méthodes de Caractérisation

| | | |
|-----------------------|-------------------------------------------------|----|
| Tableau II.1 : | Les caractéristiques des réactifs utilisés..... | 32 |
|-----------------------|-------------------------------------------------|----|

Chapitre III : Résultats et discussion

| | | |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau III.1 : | Les résultats de SQX obtenus à partir de WD-FRX pour l'échantillon 1 (20V, 60 min)..... | 45 |
| Tableau III.2 : | Les résultats de SQX obtenus à partir de WD-FRX pour l'échantillon 2 (30V, 30 min)..... | 45 |
| Tableau III.3 : | La position 2θ , l'intensité I, la distance réticulaires $d_{(hkl)}$, les paramètres cristallins a et c pour l'échantillon 1 d'oxyde de Fer anodisé..... | 50 |
| Tableau III.4 : | La position 2θ , l'intensité I, la distance réticulaires $d_{(hkl)}$, les paramètres cristallins a et c pour l'échantillon 2 d'oxyde de Fer anodisé..... | 51 |

| | | |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau III.5 : | les paramètres des mailles obtenus à base de VESTA..... | 51 |
| Tableau III.6 : | Position du pic 2θ , β_{exp} la largeur à mi-hauteur observée, β_I l'élargissement instrumentale, β la largeur à mi-hauteur échantillon, la taille moyenne des cristallites et la taille moyenne des cristallites pour l'échantillon 1. | 53 |
| Tableau III.7 : | Position du pic 2θ , β_{exp} la largeur à mi-hauteur observée, β_I l'élargissement instrumentale, β la largeur à mi-hauteur échantillon, la taille moyenne des cristallites et la taille moyenne des cristallites pour l'échantillon 2..... | 53 |
| Tableau III.8 : | Le coefficient de texturation $R_I(\%)$, la densité de dislocation δ et la microdéformations ε pour l'échantillon 1..... | 54 |
| Tableau III.9 : | Le coefficient de texturation $R_I(\%)$, la densité de dislocation δ et la microdéformations ε pour l'échantillon 2..... | 54 |
| Tableau III.10: | Les tailles de cristallite obtenues à partir de l'équation de Scherrer de l'analyse Williamson-Hall | 58 |

Introduction Générale

Aujourd'hui, la nanotechnologie est devenue un usage très important en raison de sa capacité unique à fabriquer de nouvelles structures à l'échelle nanométrique pour produire de nouveaux nanomatériaux et nano-dispositifs [1].

Les nanomatériaux unidimensionnels orientés (1-D), tels que les nanotubes et les nanofils, possèdent de nouvelles propriétés fascinantes en raison de leurs caractéristiques uniques, comme la mobilité électronique élevée. L'anodisation électrochimique est l'une des techniques les plus puissantes pour fabriquer des nanostructures auto-organisées et hautement ordonnées[2].

L'anodisation électrochimique s'est étendue à la fabrication de structures nano-poreuses ou nano-tubulaires sur d'autres métaux tels que le fer, le cuivre, le nickel et le cobalt, en raison de sa simplicité, sa fiabilité, sa haute contrôlabilité et son faible coût. L'oxyde de fer ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou hématite) confère à l'anodisation davantage de nouvelles opportunités : faible bande interdite, faible coût, abondance et respect de l'environnement, il est d'un intérêt particulier dans la catalyse, les capteurs, les supercondensateurs, l'assainissement de l'environnement et la photocatalyse [2].

Le groupe de Grimes est le premier groupe qui a effectué des travaux sur la synthèse d'oxyde de fer nano poreux auto-aligné par anodisation d'une feuille de fer dans électrolyte fluorure / glycérol et il a évalué leurs propriétés photoélectrochimiques [3]. Il a été constaté que les propriétés de l'oxyde de fer anodique dépendent fortement de sa nano-architecture. Takahashi a exploré la décomposition photocatalytique du bleu de méthylène par des oxydes de fer anodiques dans différentes nanostructures [4].

Les nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ montrent une efficacité photoélectronique-catalytique plus élevée dans la dégradation du colorant azoïque.

Les nanotubes anodiques $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lisses ont dévoilé une meilleure catalyse dans la photo-oxydation de l'eau, ainsi que dans l'application comme électrodes pour batteries lithium-ion. Les nanotubes d'oxyde de fer alignés verticalement présentent également une capacité de décharge plus élevée que l'oxyde de fer nanoporeux [5].

Ce travail est une étude expérimentale qui porte sur l'élaboration et la caractérisation des échantillons d'oxyde de fer à base des substrats en fer par la méthode d'anodisation électrochimique, avec suivi et étude de l'effet du potentiel et du temps sur la formation d'oxyde de fer.

L'objectif principal de ce travail, c'est d'optimiser les conditions d'anodisation des couches d'oxyde de fer pour la formation d'oxyde de fer sous une structure d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des quelques généralités d'oxyde de fer et d'hématite, notamment ses propriétés structurales, optiques et électriques. La présentation des quelques études qui ont été menées pour former l'hématite sous forme des nanotubes dans des différentes conditions et pour différentes utilisations.

Dans le deuxième chapitre : une première partie est consacrée pour la présentation de la procédure expérimentale et les protocoles suivis pour la préparation des échantillons d'oxyde de fer par l'anodisation électrochimique. Une seconde partie est consacrée au principe des techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans ce travail. De plus, le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

En fin le travail est achevé par un ensemble de conclusions

Références bibliographiques

- [1] E. Serrano, G. Rus, J. García-Martínez, Nanotechnology for sustainable energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2373–2384.
- [2] K.Y. Xie, J. Li, Y.Q. Lai, W. Lu, Z.A. Zhang, Y.X. Liu, L.M. Zhou, H.T. Huang, Highly ordered iron oxide nanotube arrays as electrodes for electrochemical energy storage, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 657–660.
- [3] H.E. Prakasam, O.K. Varghese, M. Paulose, G.K. Mor, C.A. Grimes, Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization, *Nanotechnology* 17 (2006) 4285–4291.
- [4] Z.H. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Fabrication of shape-controlled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application, *Mater. Lett.* 64 (2010) 435–438.
- [5] L. Zaraska, N. Czopik, M. Bobruk, G.D. Sulka, J. Mech, M. Jaskuła, Synthesis of nanoporous tin oxide layers by electrochemical anodization, *Electrochim. Acta* 104 (2013) 549–557.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I . 1 Introduction

L'oxyde de fer dans la structure cristalline de l'hématite est un matériau intéressant pour être utilisé dans un large éventail d'applications, en raison de ses propriétés telles que la largeur de bande interdite, la stabilité contre la photo-corrosion, l'abondance et le faible coût. [1], Ainsi que la synthèse des nanotubes d'oxyde de fer par la méthode d'anodisation électrochimique est la plus simple et plus économique pour produire des nanostructures avec contrôle élevé. Les études faites sur le mécanisme d'anodisation et les effets de certains paramètres sur les propriétés d'oxyde de fer formé.

I .2 Généralités sur le Fer

Le fer est l'élément chimique de numéro atomique $Z= 26$,il fait partie des éléments de transition , sa configuration électronique est $4s^2 3d^6$. Le fer est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre après l'aluminium. Il se trouve en permanence sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes plus au moins hydratés et cristallisés (Figure I .1).

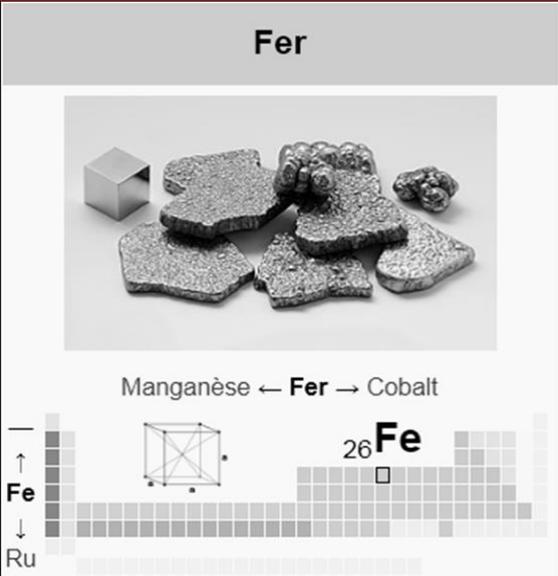
| Fer | | Position dans le tableau périodique | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|
|  | | Symbole | Fe |
| | | Nom | Fer |
| | | Numéro atomique | 26 |
| | | Groupe | 8 |
| | | Période | 4 ^e période |
| | | Bloc | Bloc d |
| | | Famille d'éléments | Métal de transition |
| | | Configuration électronique | [Ar] $4s^2 3d^6$ |
| | | Électrons par niveau d'énergie | 2, 8, 14, 2 |

Figure I.1 : Propriétés de l'élément chimique Fe [2].

Le fer, combiné à l'oxygène, peut être oxydé en trois degrés stables tels que :

- ✓ L'oxyde de fer(II) : FeO (oxyde ferreux) qui possède la configuration électronique $3d^6 4s^0$.

- ✓ L'oxyde de fer(III) : Fe_2O_3 (oxyde ferrique) qui possède la configuration électronique $3d^5 4s^0$, est plus stable que le fer (II), Il existe sous formes de : l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) et la maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$).
- ✓ L'oxyde de fer (II, III) : Fe_3O_4 appelé l'oxyde magnétique, elle est également présente dans le sol.

La présentation de quelques propriétés des oxydes de fer dans le tableau I .1.

| Nom | Formule Chimique | Structure cristallographique | Propriétés électroniques | Température critiques (K) | Structure magnétique |
|------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|
| Wüstite | FeO | Cubique Fm 3m | Semi conducteur(p) Gap = 2.3eV | $T_N=203$ à 211 | Anti-Ferromagnétique |
| Hématite | $\alpha-Fe_2O_3$ | Hexagonal (rhomboédrique) R-3c (corindon) (Fe^{3+}) en sites octaédriques | Semi-conducteur (n) Gap = 2.2 eV | $T_M = 956$ Transition de Morin 260 | Anti-Ferromagnétique |
| Maghémite | $\delta'-Fe_2O_3$ | Cubique Fd 3m Sites tétraédriques (Fe^{3+}) et octaédriques | Semi-conducteur (n ou p) Gap =0.1eV (demi- métal) | $T_V=850$ Transition de Verwey 120 | Ferromagnétique |
| Magnétite | $\gamma-Fe_2O_3$ | ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) Cubique ou tetragonal Fd 3m (Fe^{3+}) en sites octaédriques et tétraédriques | Semi-conducteur (n) Gap = 2.01 eV | $T_C=820$ à 986 | Ferromagnétique |

Tableau I.1 : Propriétés des oxydes de fer [3].

I . 3 Présentation de l'hématite $\alpha-Fe_2O_3$

I . 3 .1 Définition

Le mot « Hématite » vient de « Haimatites » du grec dérivé de « Haima » signifiant le sang à cause de sa couleur rouge. C'est un élément minéral constitué d'oxyde de fer (III). Ce matériau présente un intérêt particulier pour sa durabilité et son faible coût de production. Il est utilisé depuis la préhistoire dans les peintures rupestres pour ces propriétés colorantes [4]. Parmi ses avantages, sa faible bande interdite, son abondance, son écologie et son intérêt particulier dans les catalyseurs, les supercondensateurs, l'assainissement de l'environnement et de la photocatalyse [5].

I . 3.2 Propriétés de l'hématite

a) Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de fer sous forme d'hématite est un semi-conducteur de type n, on peut présenter leurs propriétés physico-chimiques dans le tableau I . 2.

| Etat | Couleur | Masse molaire(g/mol) | Température de fusion°C | Masse volumique (Kg . m ⁻³) |
|--------|--------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| Solide | Rouge à noir | 160 | 1350 | 5260 |

Tableau I.2 : propriétés physico-chimiques de l'hématite [6].

b) Structure cristallographique de l'hématite

Elle se cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al₂O₃) avec un groupe d'espace R-3C. L'hématite est considérée comme un antiferromagnétique [7]. Ses paramètres de maille sont $a = b = 5,038 \text{ \AA}$ et $c = 13,776 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ et $\gamma = \frac{2\pi}{3}$. Sa structure est constituée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations Fe₃⁺ occupent les 2/3 des sites octaédriques, ce qui implique que chaque cation Fe₃⁺ est entouré par six anions O₂⁻ (Figure I .2).

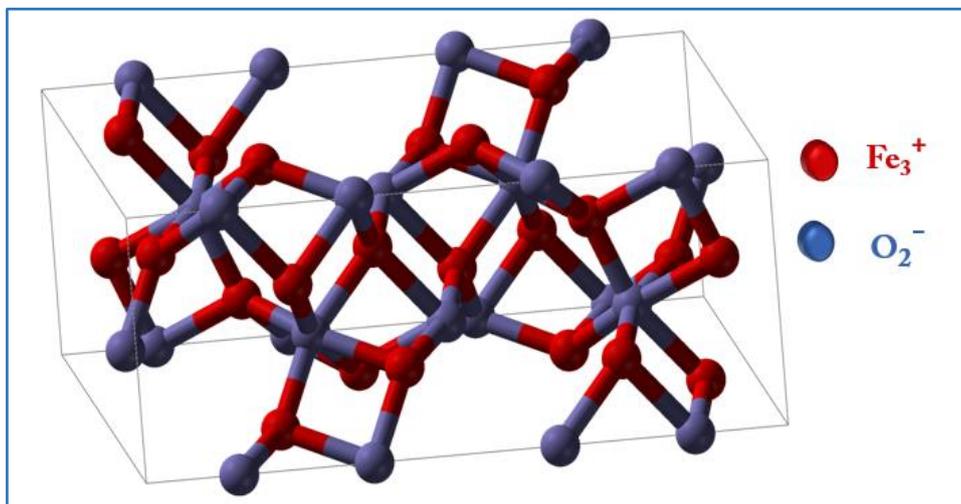


Figure I.2 : Structure de la surface d'hématite [2].

c) Propriétés électriques et optiques d'hématite

Dans l'atome isolé, la structure électronique des cations Fe^{3+} est $3d^5$ et les niveaux d'énergie sont dégénérés et portent cinq orbitales 3d ($3d_{x-y}$, $3d_{x-z}$, $3d_{y-z}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$). Si l'atome se trouve dans un environnement octaédrique, un champ électrostatique entraîne la levée de dégénérescence des orbitales 3d créée par les six ligands O_2^- , une dégénérescence en un triplet de basse énergie t_{2g} des orbitales ($3d_{x-y}$, $3d_{x-z}$ et $3d_{y-z}$), et une autre dégénérescence en un doublet de haute énergie e_g des orbitales ($3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$). Les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g sont eux même séparés en deux sous-niveaux α et β .

La structure électronique de O_2^- est $2s^2 2p$ et les orbitales 2p se situent à des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe_3^+ . Similairement aux oxydes de titane (TiO_2), le zinc (Zn) et le cérium (Ce) le spectre d'absorption ultra visible (U-V) de l'hématite est composé de plusieurs bandes, la structure des bandes de l'hématite contient :

- ✓ La bande de conduction composée des orbitales 3d vides ($t_{2g\beta}$ et $e_{g\beta}$) du fer,
- ✓ La bande de valence composée des orbitales 3d remplies de fer ($t_{2g\alpha}$)³ et ($e_{g\alpha}$)³ et les orbitales 2p non-liantes de l'oxygène situées majoritairement à un niveau énergétique inférieure, ce qui confère à cet oxyde plusieurs types de transitions (Figure I . 3) [8].

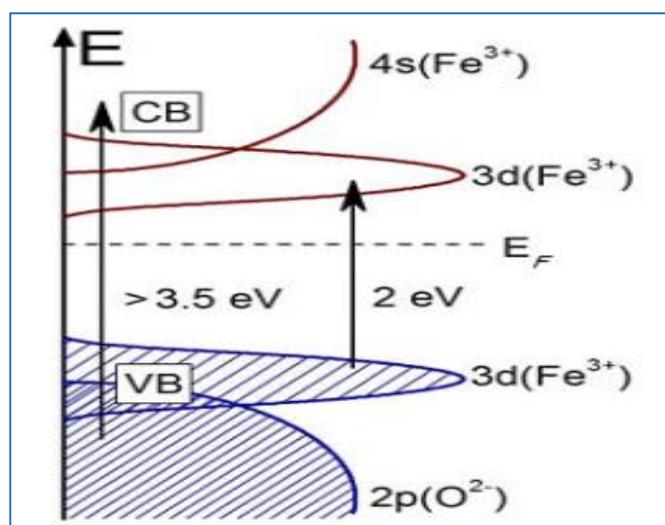


Figure I.3 : Structure de bande de l'hématite [9].

I . 4 Méthodes de synthèse des nanotubes d'hématite

I . 4. 1 L'oxydation Thermique

La synthèse de nanofils d'hématite par oxydation thermique a été rapporté par Wanget et al [10], des surfaces de fer pur sont oxydées dans un mélange de gaz (dioxyde de carbone (CO_2), Nitrogène (N_2), et dioxyde de soufre(SO_2)) et l'eau désionisée sous une température de 550 à 600 °C. Les nanofils d'hématite obtenus sont de diamètre de 20 à 80 nm et de longueur 20 μm .

I . 4 .2 l'électrofilage

Zhu et ces collègues ont fabriqué les nanofibres $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par procédé de l'électrofilage suivie d'une étape de recuit utilisant de l'acétate ferreux ($\text{C}_4\text{H}_6\text{FeO}_4$) en mélange avec l'alcool polyvinylique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n en tant que précurseur [11].

I . 4 .3 la déposition Electrochimique

Les nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été fabriquées en utilisant la méthode de dépôt électrochimique cathodique dans une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes. Le bain électrolytique contenant de Ferrique chlorure (FeCl_2 et FeCl_3). Les images MEB (microscopie électronique à balayage) montrent que la taille et la morphologie des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont déterminées par le temps de dépôt, la densité de courant, la température de réaction et la concentration d'électrolyte. L'électrolyte peut activer la surface d'oxyde d'indium l'ITO, favorisant la nucléation spontanée et accroître les nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure I . 4) [12].

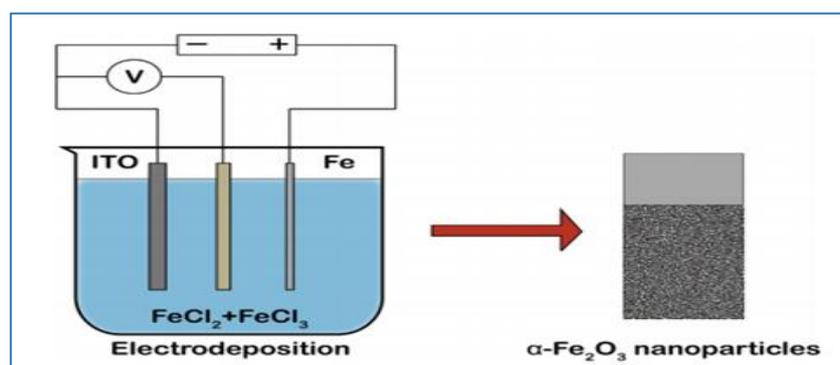


Figure I.4 : Schéma expérimentale de l'électrodéposition et les nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ancrées sur un substrat en verre revêtu d'un film ITO [12].

I . 4 . 4 Anodisation Électrochimique

L'anodisation électrochimique est devenue la méthode la plus utilisée ces dernières années pour former des oxydes nanotubulaires de grande surface. La synthèse par voie électrochimique donne des nanotubes d'oxyde de fer à paroi lisse hautement ordonné et homogène par anodisation de feuille de fer dans un électrolyte à base d'éthylène glycol contenant NH_4F (Le fluorure d'ammonium) et de l'eau désionisée [13]. Le groupe de Grimes est le premier qui a rapporté la synthèse de l'oxyde de fer nanoporeux auto-alignée par anodisation de feuille de fer en présence de fluorure - glycérol comme électrolyte et évalué leurs propriétés photoélectrochimiques [14]. Il a constaté que les propriétés de l'oxyde de fer anodisé sont fortement dépendantes de son nanoarchitecture (Figure I . 5).

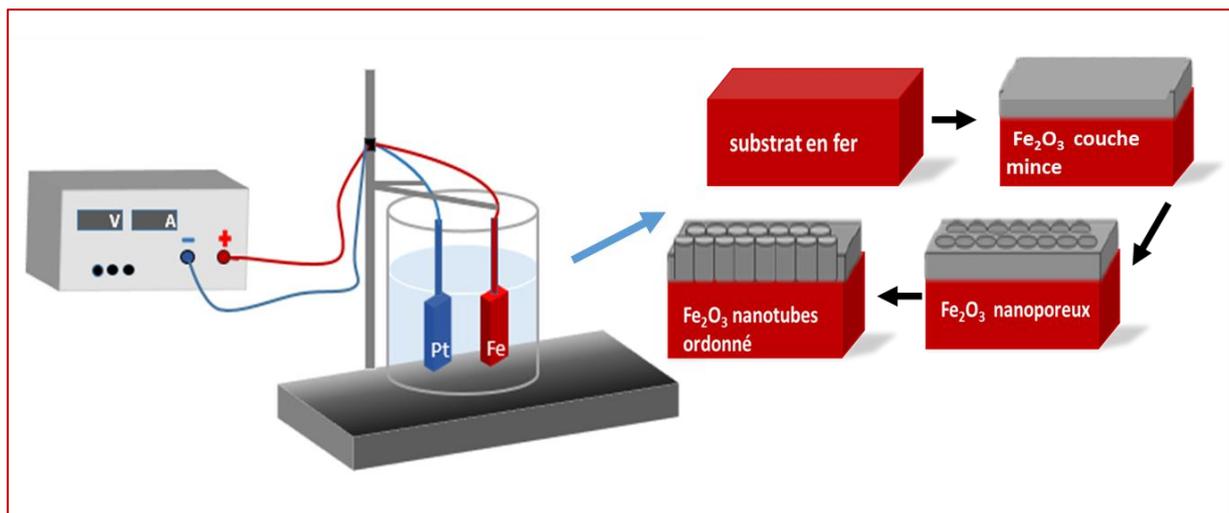
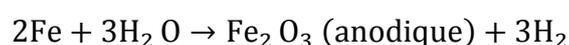


Figure I.5 : Illustration schématique du montage expérimental d'anodisation.

Jusqu'à présent, la formation de réseaux de nanotubes d'oxyde de fer est fortement orientée et lisse n'a été atteint que par Grimes et al [15]. Le mécanisme de formation des nanotubes de l'hématite suivie les étapes suivantes:

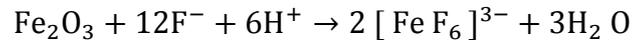
✓ Oxydation électrochimique :

Avec une tension appliquée, le fer a été oxydé en oxyde métallique dans la première réaction



✓ Dissolution chimique :

L'oxyde de fer a ensuite été gravé par F^- dans le processus de dissolution chimique.



I . 5 Les effets de diverses conditions sur l'anodisation électrochimique

I . 5 .1 Oxydation par anodisation simple et double anodisation

Dans une étude menée par « Bianca Lucas et al » [16] pour évaluer l'efficacité des nanostructures d'hématite obtenues en tant que photocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques. La procédure expérimentale se fait en simple anodisation (50V pendant 5min) et en double anodisation dans les mêmes conditions expérimentales (Figure I . 6).

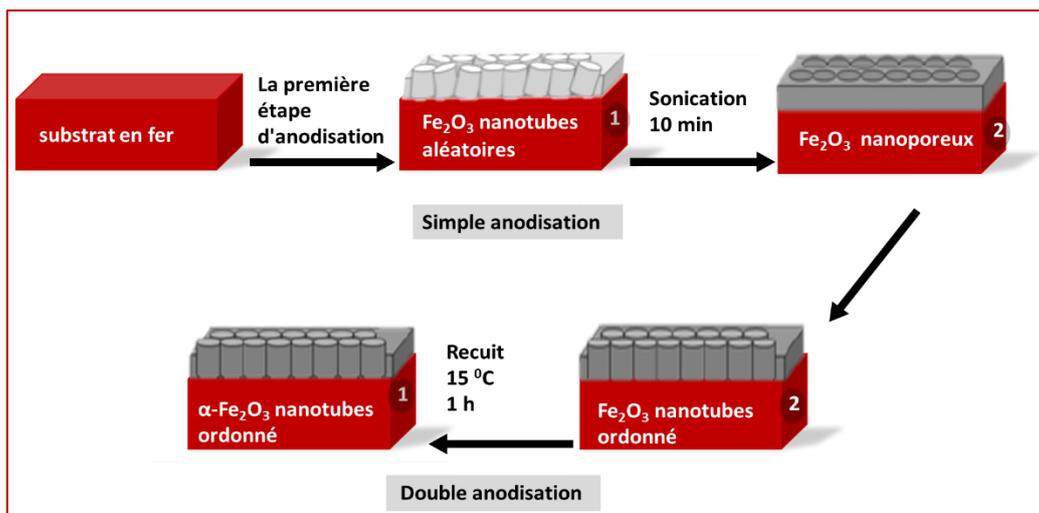


Figure I.6: Représentation schématique de la synthèse des nanotubes $\alpha-Fe_2O_3$ par simple et double anodisation électrochimique[16].

La morphologie des deux nanostructures est similaire comme le montrent les mesures de MEB (Figure I . 7), cependant, dans le processus de double anodisation, il y a une génération des nanotubes avec des diamètres plus élevés et qui améliorent l'activité photocatalytique en raison de la meilleure diffusion des trous contre les parois des nanotubes.

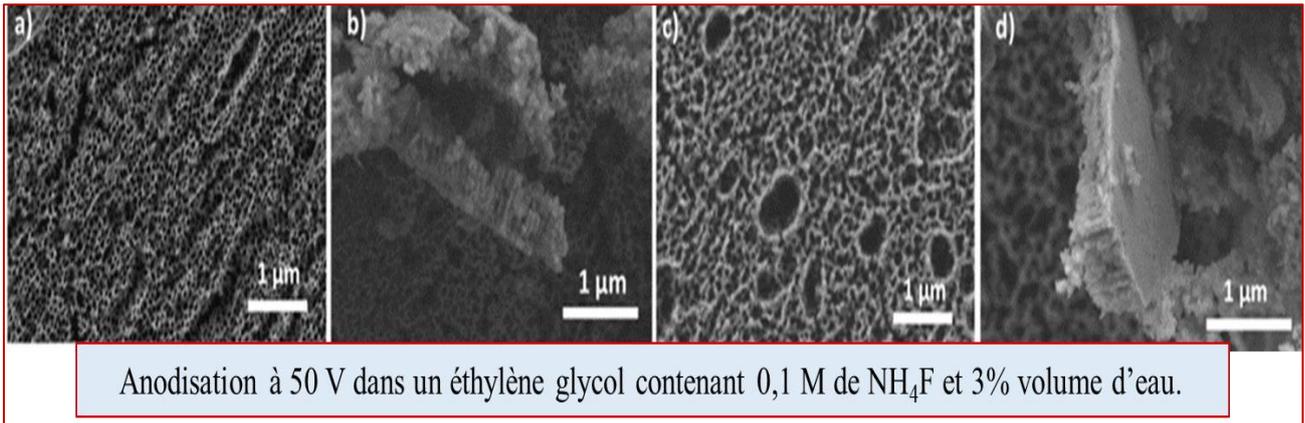


Figure I.7 : Images de (MEB) : (a), (b) des échantillons élaborés par anodisation simple (c) et (d) des échantillons élaborés par double anodisation [16].

Les spectres Raman des deux échantillons (simple anodisation) et (double anodisation) confirment la présence de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur la surface de fer anodisé (Figure I.8). L'image a aussi montré l'existence de la magnétite (Fe_3O_4) comme une deuxième phase.

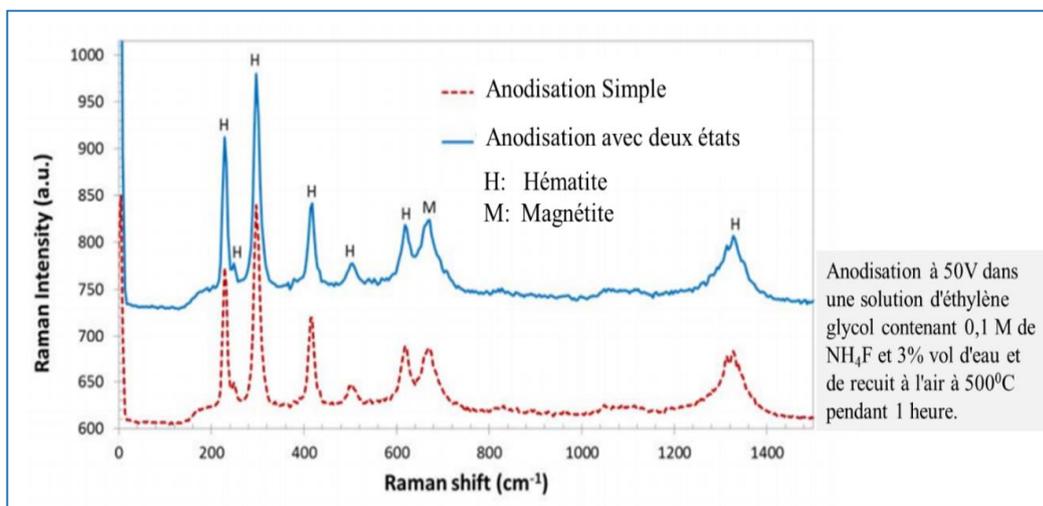


Figure I.8 : Le spectre de Raman des échantillons anodisés par simple et double anodisation[16].

L'échantillon traité par la double anodisation présente une densité de photocourant de $0,079 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $0,58 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ (Figure I.9). Ce qui peut être utilisé comme un photocatalyseur dans les processus de pyrolyse d'eau et de production de l'hydrogène.

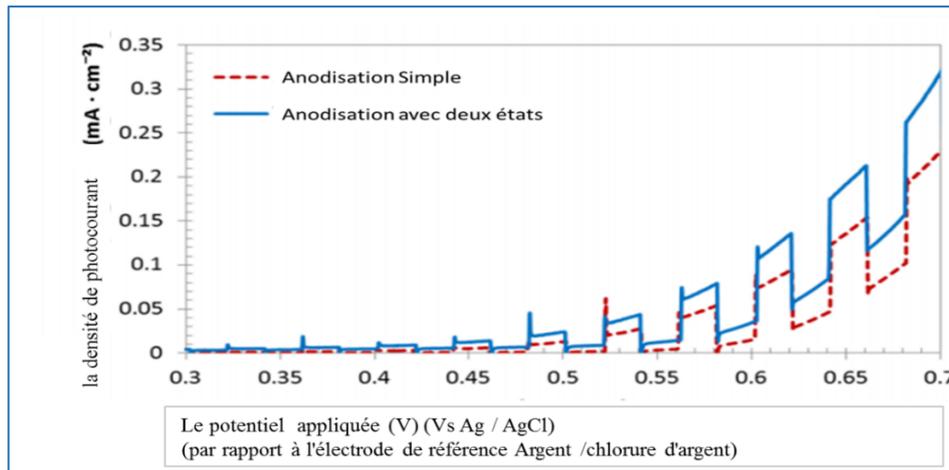


Figure I.9 : La densité de photocourant en fonction des mesures de potentiel qui indiquent l'efficacité de la nanostructure comme photocatalyseur[16].

I . 5 .2 Effet du temps et de la durée d'anodisation

Le groupe « Bianca Lucas et al » [17] a préparé des films minces de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructurée par l'anodisation de surface de fer pur en solution d'éthylène glycol contenant 0,1 M de NH_4F et 10% en volume d'eau à 50 V pendant 90 s à température ambiante. Les propriétés photoélectrochimiques des couches minces de nanotiges $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été mesurées. La microscopie électronique à balayage est utilisée (MEB) pour voir la morphologie des nanostructures obtenus. Avec l'augmentation du temps de réaction, un réseau de nanotubes d'oxyde de fer montre une surface uniforme et régulière (Figure I . 10).

Pour un temps de réaction plus long à 150 s, la nanostructure unidimensionnelle de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été perdue.

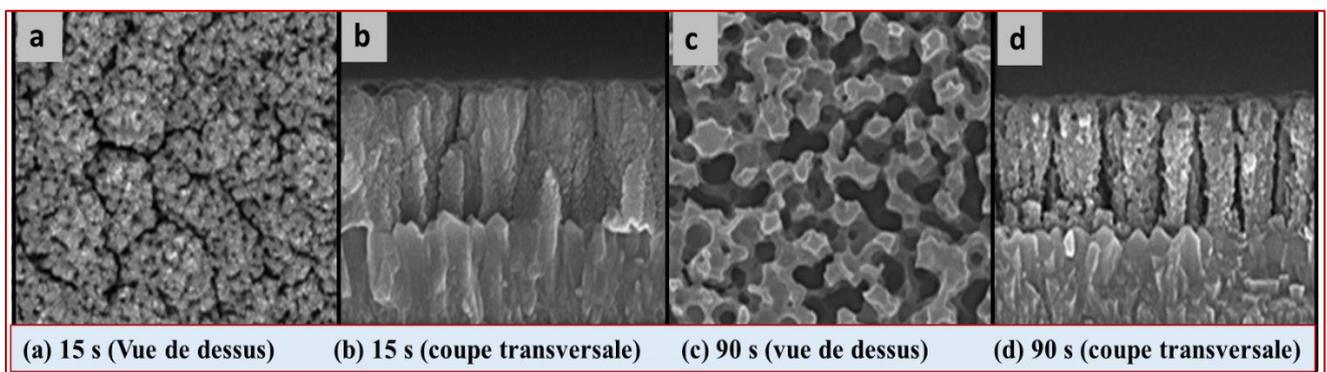


Figure I.10 : Images de MEB de couches minces de nanotube Fe_2O_3 à différents temps d'anodisation[17].

I . 5 .3 Effet de la teneur en eau H₂O

La taille des pores du film peut être contrôlée en ajustant la teneur en eau (Figure I . 11). La teneur en eau influence sur la conductivité de la solution d'éthylène glycol et une différente valeur de conductivité modifie la mobilité des ions F⁻ dans la solution. Il augmente approximativement de 600 $\mu\text{s}/\text{cm}$ pour une solution aqueuse à 2 % de volume d'eau à 960 $\mu\text{s}/\text{cm}$ à 14 % en teneur d'eau en solution, de plus, la viscosité de la solution diminue avec l'augmentation de la teneur en eau.

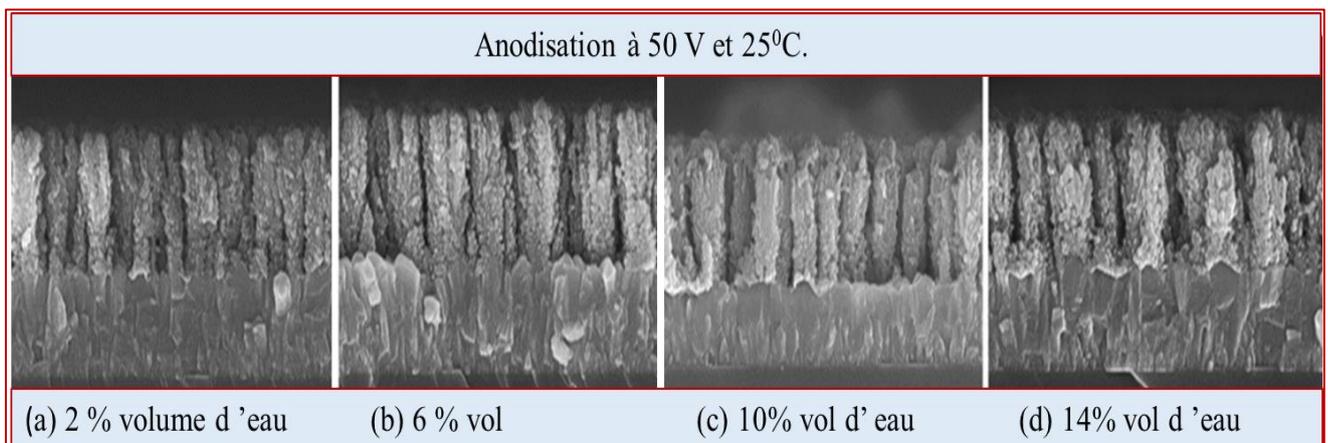


Figure I.11 : Images de MEB des nanotubes d'hématite obtenus avec diverses teneurs en eau[17].

La cristallinité de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut être confirmée à partir de résultat de la diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon comme indiqué sur la figure I . 12 (a). La figure I . 12 (b) montre les résultats de la spectroscopie de photoélectrons X (SPX) de la nanostructure unidimensionnelle de matrice de nanotube $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le réseau de nanotube a montré une liaison position énergétique ($\text{Fe}_{2p3/2} = 710,7 \text{ eV}$) et pic du satellite position proche de $\text{Fe}_{2p1/2}$ correspondant à un oxyde de fer pur de phase alpha.

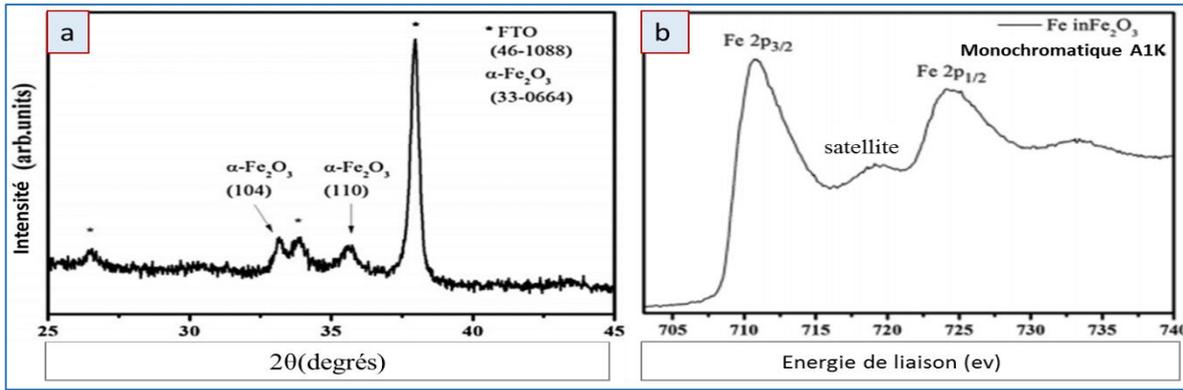


Figure I.12 : Résultat : a) DRX et b) SPX d'un film mince des nanotubes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour un temps d'anodisation 90s[17].

La densité de photocourant des nanotiges de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont présenté sur la figure I . 13.

Les échantillons (a) et (b) présentent une densité de photocourant inférieure en raison de la mauvaise cristallinité des nanotubes de l'hématite. Les échantillons (c) et (d) ont des densités de photocourant plus élevées. Cela peut être attribué aux pores plus grands et aux nanostructures plus ordonnées. Dans cette étude, la densité maximale de photocourant est de $0,72 \text{ mA/cm}^2$ avec une tension de polarisation d'environ $0,5 \text{ V}$ par rapport à Ag / AgCl .

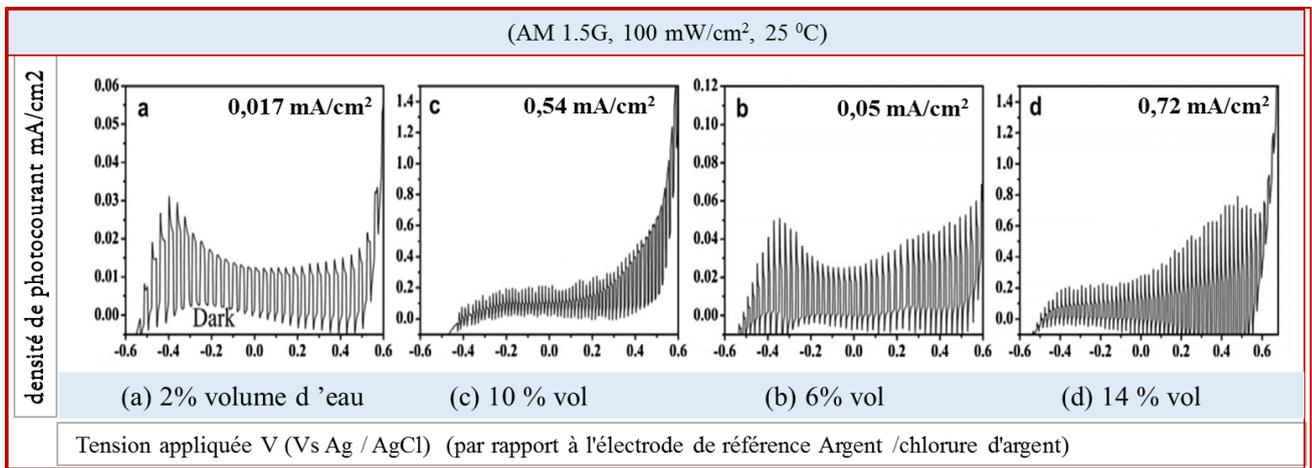


Figure I. 13 : La densité de photocourant des 4 échantillons (1 cm^2) sous lumière solaire simulée[17].

Une comparaison de la densité de photocourant de la présente étude avec des études similaires est présentée dans le tableau I . 3. Le présent résultat se compare favorablement aux films

minces d'oxyde de fer non dopés, dopés au Ti et dopés au Zn. Le temps d'anodisation est de 90 s. La phase alpha de l'oxyde de fer cristallin a été confirmée par les résultats DRX.

| Photoanode | Bande Interdite (eV) | Électrolyte | Densité de photocourant (mA/cm ²) |
|------------------------------------------|----------------------|-------------|------------------------------------------------------------|
| ZnFe ₂ O ₄ | NA | 1 M NaOH | 0,35 (à 0,23 V par rapport à Ag/AgCl) |
| α -Fe ₂ O ₃ | 2.1 | 1 M NaOH | 0,2 (à 0,40 V par rapport à Ag/AgCl) |
| Cd-Fe ₂ O ₃ | 2.25 | 1 M NaOH | 1,10 (à 0,193 V par rapport à Ag/AgCl) |
| α -Fe ₂ O ₃ | 2.1 | 1 M KOH | 0,20 (à 0,40 V par rapport à Ag/AgCl) |
| Ti-doped Fe ₂ O | 2.1 | 1 M NaOH | 0,103 (à 0,20 V par rapport à Électrode au calomel saturé) |
| α -Fe ₂ O ₃ | 1.95 ~ 2.2 | 1 M NaOH | 0,72 (à 0,50 V par rapport à Ag/AgCl) |

Tableau I.3 : Une comparaison de la densité de photocourants avec des études Similaires [18 - 22].

bandes interdites directes varient de 1,95 à 2,2 eV en ajustant la teneur en eau de 2 à 14 % volume d'eau. Les potentiels de bande plate des échantillons se situent entre 0,7 V et 0,75 V d'après la mesure de Mott-Schottky. La densité de photocourant maximale est de 0,72 mA/cm² avec une tension de polarisation de 0,5 V vs Ag/AgCl, sous un système de lampe 300W.

Dans le même contexte et pour la fabrication des nanostructures d'hématite par anodisation électrochimique. Des nanotubes d'oxyde de fer très ordonnés ont été fabriqués par anodisation électrochimique d'une feuille de fer « Keyu Xie et al » [23], à un potentiel appliqué de 30 à 50 V, dans un électrolyte à base d'éthylène glycol (EG) composé de 0,25 à 0,50 % en poids de NH₄F, et 1 % à 3 % en poids d'eau à 25 à 60 °C.

Les images MEB montrent que les nanotubes formés sont alignés verticalement avec le tube à paroi lisse cultivé directement sur le substrat en feuille métallique Fe. Chaque nanotube avec un diamètre interne moyen de 80 nm, l'épaisseur de paroi de 20 nm et la longueur de 3.6 μ m (Figure I . 14 (a)). Les images de MET (microscopie électronique en transmission) confirment la structure tubulaire parfaite et la nature amorphe de l'échantillon anodisé (Figure I . 14 (b)).

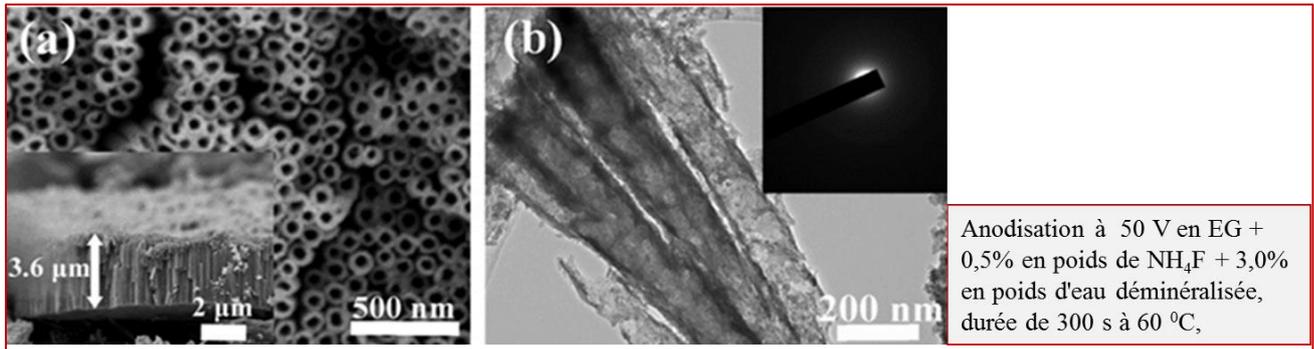


Figure I.14 : (a) Image vue de dessus de MEB de réseaux des nanotubes d'oxyde de fer anodisé et l'image en coupe transversale de l'échantillon. (b) Image de MET de l'échantillon amorphe anodisé préparé dans des conditions identiques[23].

Le mécanisme de formation est le suivant :

- ✓ Une couche d'oxyde de fer dense d'épaisseur 100 nm avec des petits pores et un diamètre moyen d'environ 20 nm sont formées à la surface (Figure I . 15 (a)).
- ✓ Apparition et fusion progressive des fosses dans les pores. La couche d'oxyde dense a été transformée en une structure canalisée nanocanale. L'épaisseur de la couche d'oxyde a été augmentée de 100 à 680 nm (Figure I . 15 (b) et (c)).
- ✓ La fusion complète des petits pores formés au cours de la phase initiale de la structure nanoporeuse peut être facilement reconnue, le diamètre moyen de ces pores est d'environ 60 nm (Figure I . 15 (d)).
- ✓ Une couche nanoporeuse hautement ordonnée avec un diamètre moyen des pores d'environ 70 nm et une épaisseur de 3,1 μm (Figure I .15 (e)).
- ✓ Transformation en réseau de nanotubes d'oxyde de fer très ordonnée avec des parois tubulaires lisses et séparées. Le diamètre moyen des pores est légèrement augmentée à 80 nm et l'épaisseur de la matrice de nanotube est d'environ 3,6 μm (Figure I .15 (f)).

I . 5 . 4 Effet de la durée

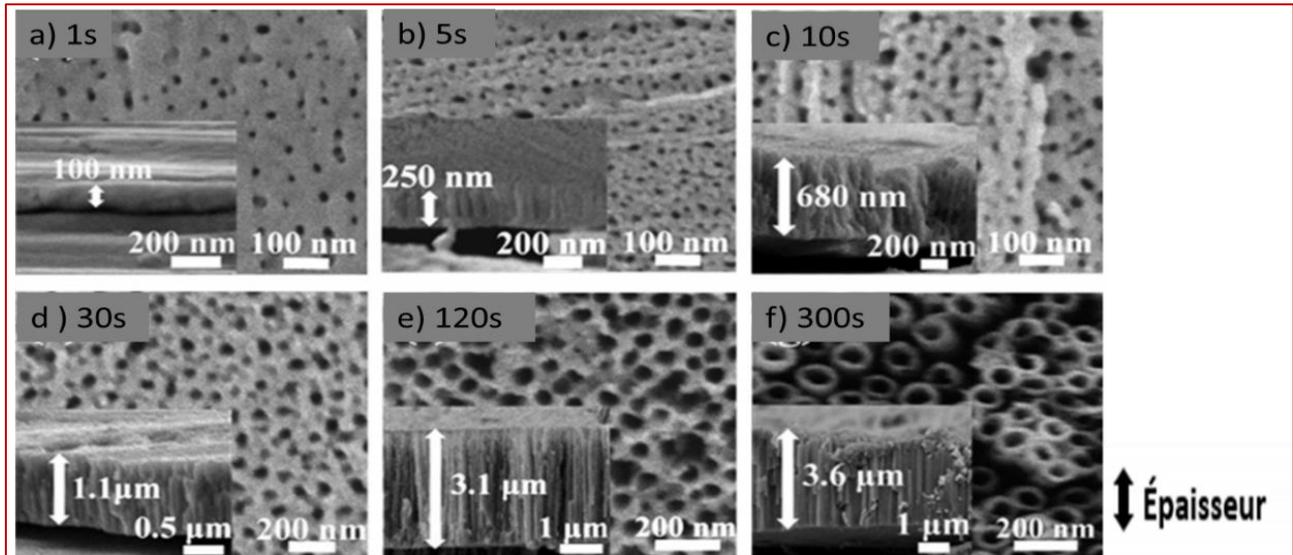


Figure I.15 : Les images MEB de couches d'oxyde de fer anodisées dans différentes durées[23].

Dans cette étude, la densité de courant en fonction du temps enregistré sur la courbe (Figure I . 16), est résumée dans les trois étapes :

- ✓ La densité de courant diminue rapidement d'environ 190 à 120 mA.cm^{-2} en 10 s . La diminution est due à la croissance rapide d'une couche d'oxyde compacte sur une feuille de fer suivant la réaction d'oxydation électrochimique, ce qui conduit à une augmentation immédiate de la résistance.
- ✓ Une lente augmentation ultérieure de la densité de courant à 116 mA.cm^{-2} est liée à la diminution de la résistance superficielle de la couche d'oxyde par dissolution progressive de l'ion fluorure suivant la réaction de la dissolution chimique, des fosses sont fusionnées dans les pores plus grands, en raison de la dissolution.
- ✓ La densité de courant maintenue à environ 116 mA.cm^{-2} dans une vaste région implique un équilibre dynamique entre la vitesse de formation d'oxyde et la dissolution de l'oxyde atteint, ce qui entraîne la transformation éventuelle de nanoporeux en réseaux de nanotubes hautement ordonnés.

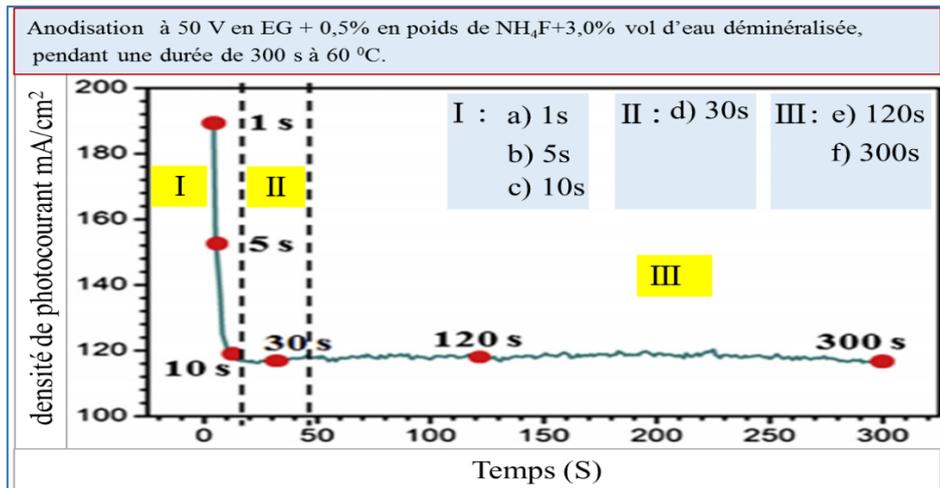


Figure I. 16 : La densité de courant au cours de l'anodisation de la feuille de fer[23].

Un modèle a été proposé pour tenir compte du mécanisme de formation du réseau de nanotubes d'oxyde de fer de haute qualité (Figure I . 17).

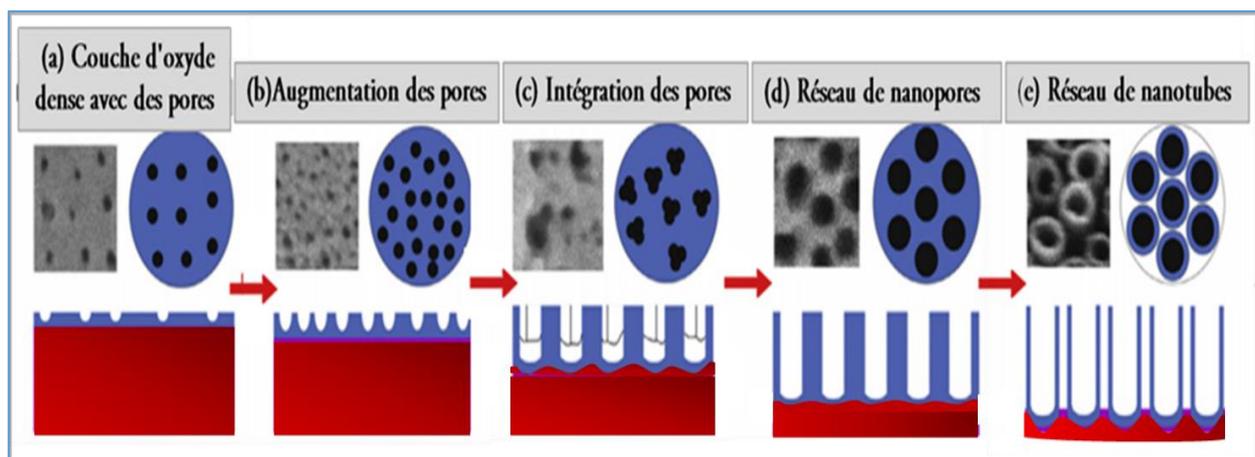


Figure I. 17: Représentation schématique de modèle d'évolution et de formation de la morphologie des réseaux de nanotubes hautement orientés et de l'oxyde de fer lisse avec les images de MEB[23].

I . 5 .5 Effet du potentiel appliquée

Pour étudier l'influence du potentiel d'anodisation sur les caractéristiques structurelles d'oxyde de fer anodique, une série d'expériences a été réalisée à des tensions appliquées dans EG, 0,5% en poids de NH₄F plus 3 % en poids d'eau déminéralisée (DI) à 60 °C pendant 300s.

Lorsque le potentiel d'anodisation est à 10 V, la densité de courant diminue rapidement à près de 2 mA/cm², puis reste stable jusqu'à la fin d'anodisation, ce qui donne une couche d'oxyde

de fer épais et relativement dense de $1,5 \mu\text{m}$ avec une structure poreuse sur la surface supérieure (Figure I . 18 (a)). Pour l'anodisation de 20 à 50 V, des évolutions typiques de la densité de courant entraînent la formation de réseaux de nanotubes d'oxyde de fer d'une épaisseur d'environ $2,7$ et $3,6 \mu\text{m}$ (Figure I . 18 (b) et (c)). Les diamètres intérieurs moyens des nanoporeux et nanotubes sont respectivement de $18, 50, 80, 100$ et 125 nm , des potentiels $10, 20, 50, 70$ et 90 V , montrent une relation presque linéaire entre le diamètre intérieur moyen et le potentiel d'anodisation (Figure I . 19).

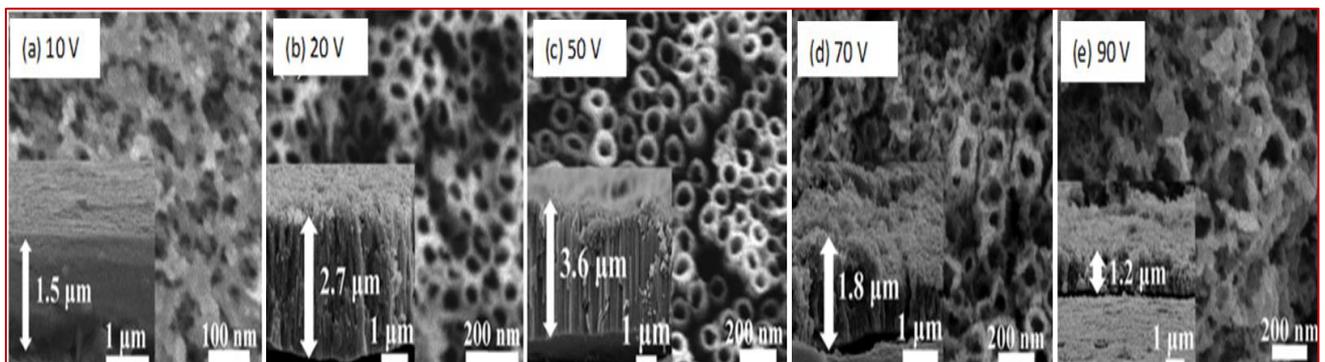


Figure I. 18 : Les images MEB en vue de dessus des couches d'oxyde de fer fabriqués dans différents potentiels, où l'insert est l'image de la coupe transversale de chaque échantillon[23].

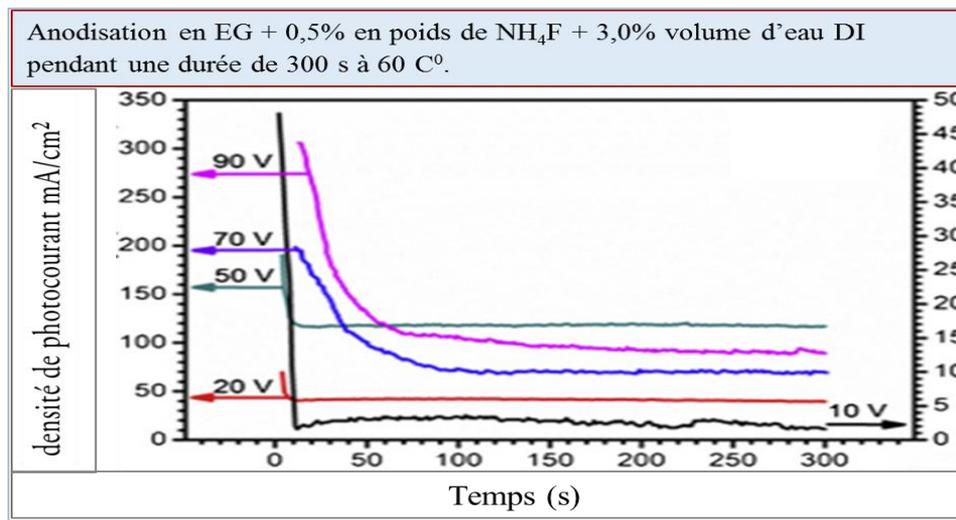


Figure I. 19 : Transitoire de densité de courant enregistrée au cours de l'anodisation de la feuille de fer à différents potentiels[23].

I . 5 .6 Effet de la teneur en eau H₂O

Une série d'expérience est réalisée pour voir l'effet de la teneur en l'eau dans la solution, l'évolution de la densité du courant d'anodisation avec différentes concentrations de H₂O (Figure I . 20 et 21). L'échantillon anodisé dans l'électrolyte sans eau ne forme qu'une couche d'oxyde de fer dense avec une épaisseur de 340 nm à la surface de la feuille de fer. Ce résultat indique que l'apparition d'eau dans l'électrolyte est importante pour obtenir les réseaux de nanotubes d'oxyde de fer.

Avec 3% en poids d'eau, l'électrolyte semble être idéal pour atteindre un équilibre entre la formation et la dissolution de la couche d'oxyde, ce qui est nécessaire pour former des nanotubes de haute qualité.

L'épaisseur de la couche d'oxyde de fer est augmentée à 38 µm avec 10 % en poids d'eau, ce qui explique la diminution rapide de la densité de courant tout au long du processus d'anodisation.

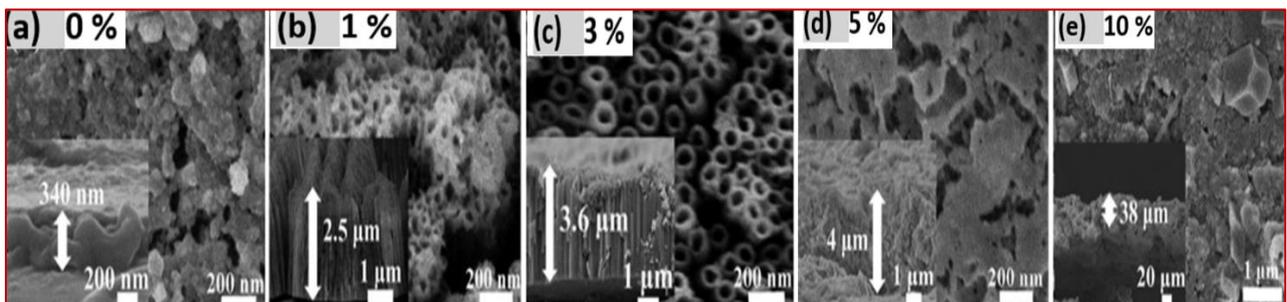


Figure I. 20 : Images de dessus de MEB de couches d'oxyde de fer fabriquées à différentes concentrations de H₂O où l'écart est l'image en coupe transversale de chaque échantillon[23].

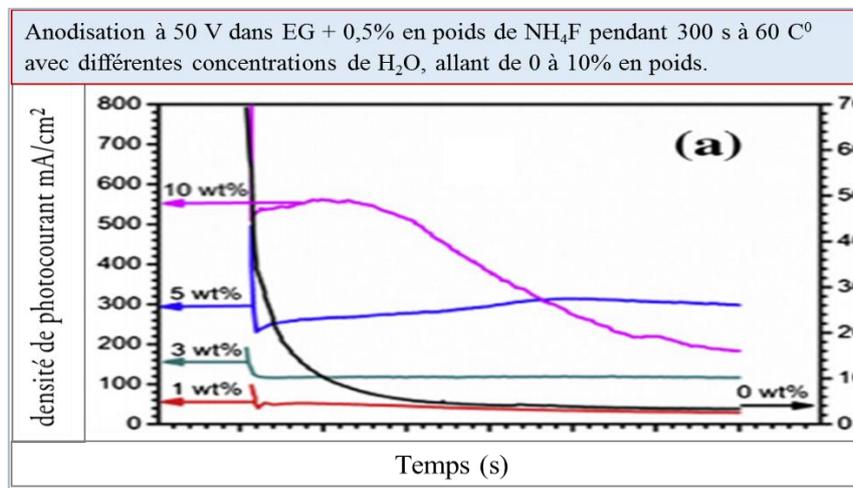


Figure I. 21 : Transitoire de densité de courant enregistré pendant l'anodisation d'une feuille de fer[23].

I . 5 . 7 Effet de la teneur en NH_4F

L'Effet de la concentration de NH_4F a été investigué dans cette étude, la conductivité ionique des électrolytes a augmenté considérablement avec l'augmentation de la concentration de NH_4F dans l'électrolyte (Figures I . 22 et 23). La conductivité ionique de l'électrolyte contenant 2% en poids de NH_4F est environ six fois supérieure à celle de l'électrolyte contenant 0,25% en poids de NH_4F . Une augmentation de la concentration de 0,25 à 1% en poids du NH_4F , puis une diminution à partir de 2%.

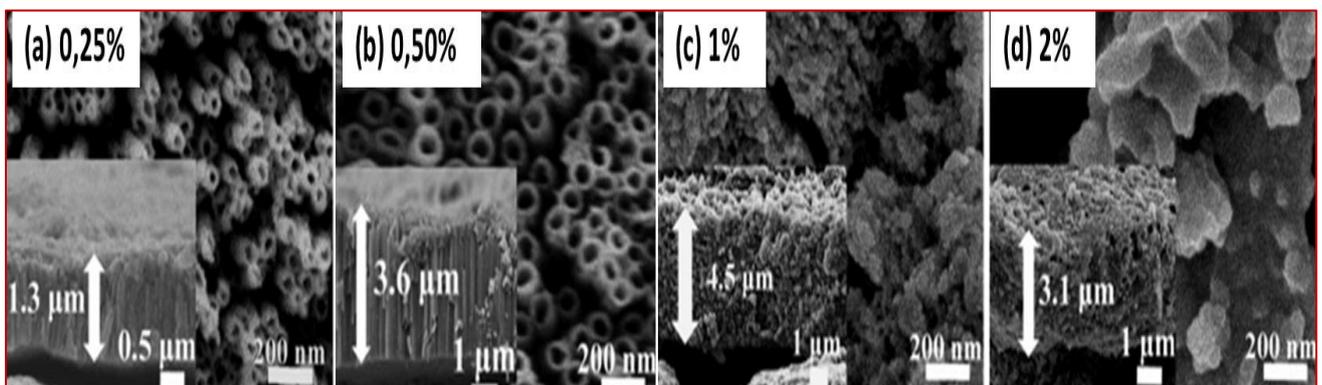


Figure I.22 : Images MEB de dessus de la couches d'oxyde de fer fabriquées à différentes concentrations de NH_4F [23].

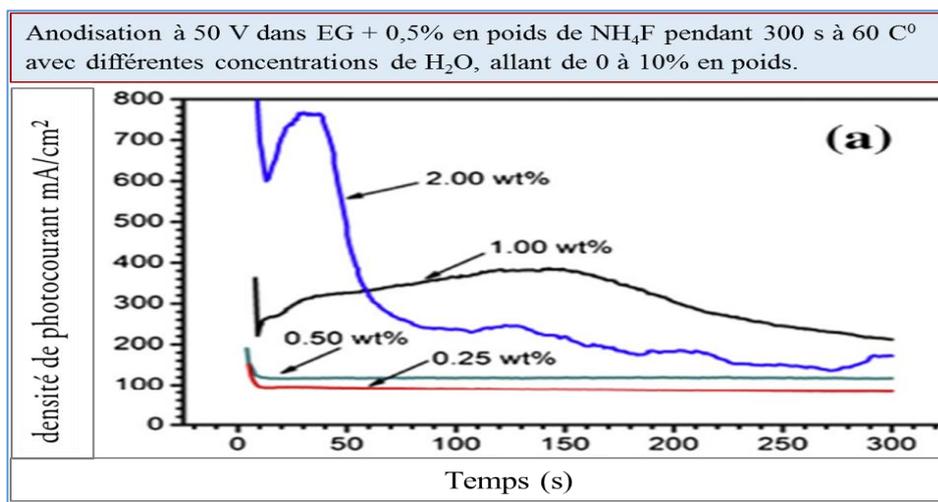


Figure I.23 : Transitoire de densité de courant enregistré pendant l'anodisation d'une feuille de fer[23].

I . 5 .8 Effet de la température

Le paramètre de la température est important dans la procédure d'anodisation électrochimique, elle joue un rôle primordial sur la conductivité de l'électrolyte. Lorsque l'anodisation est effectuée à 80 °C, une couche d'oxyde de fer extrêmement dense est formée avec une épaisseur de 3,5 μm (figure I . 24 et 25), cette couche peut être attribuée à l'effet d'une diminution de la viscosité de l'électrolyte à une température plus élevée sur le taux de croissance de l'oxyde dans l'électrolyte organique, conduisant à la formation de longs nanotubes d'oxyde de fer.

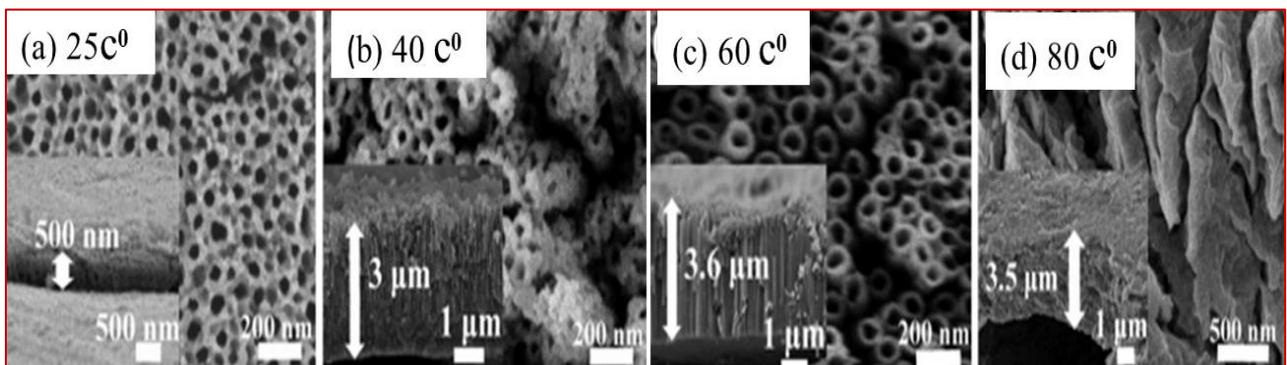


Figure I. 24 : Images de dessus et transversal de MEB de couches d'oxyde de fer fabriquées à différentes températures[23].

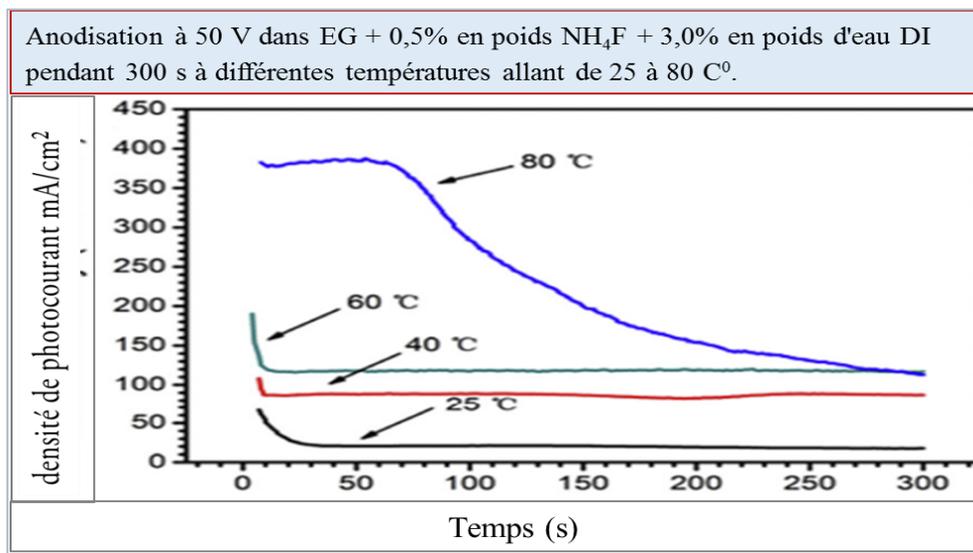


Figure I. 25 : La densité de courant enregistré pendant l'anodisation d'une feuille de fer[23].

I . 5 .9 Effet de la température de recuit

L'étude des effets du traitement thermique sur la morphologie et la cristallisation des nanotubes d'oxyde de fer est présentée dans les figures I . 26 et 27. Les images de MEB et les résultats de DRX pour les échantillons recuits montrent qu'il n'y a pas de différence évidente entre les échantillons de 300 à 600 °C. Pour ces échantillons, la structure tubulaire reste inchangée (Figure I . 26). Lorsque le réseau de nanotubes d'oxyde de fer anodisé est recuit à 700 °C, les réseaux de nanotubes sont légèrement effondrés et la structure nanotubulaire est transformée en structure poreuse.

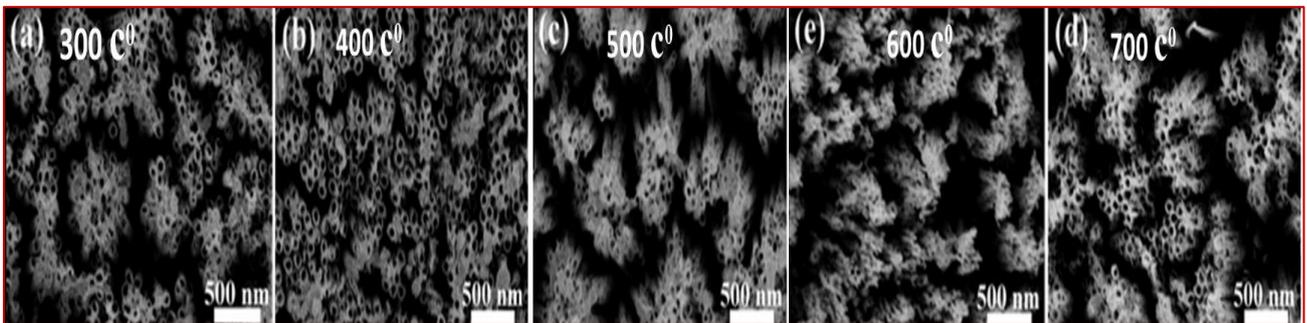


Figure I.26 : Images de dessus de FESEM de nanotubes d'oxyde de fer recuits dans l'air pendant 2 h sous des vitesses de chauffage et de refroidissement de 2 C⁰/min à différentes températures de recuit[23].

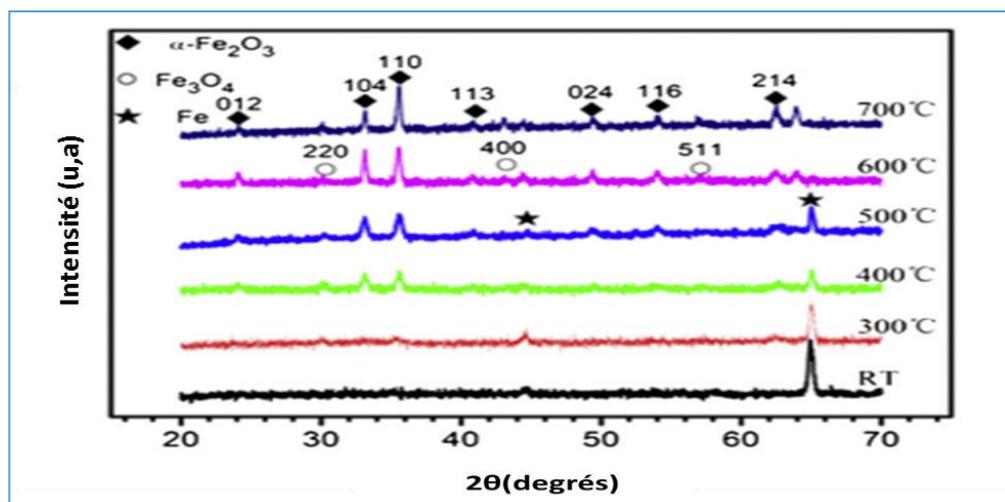


Figure I.27 : Modèle de DRX de ces nanotubes d'oxyde de fer recuit[23].

Dans une étude menée par « Gao Yue et al » [24], les feuilles de fer sont polies par un papier verre, puis lavées à l'éthanol et de l'eau bidistillée (DDW). Tous les électrolytes utilisés sont constitués de 0,35% en poids de NH_4F dans une solution aqueuse d'EG contenant 3 % volume d'eau. L'anodisation est réalisée par un courant électrique continu dans une cellule électrochimique à deux électrodes avec une feuille de fer comme anode et une feuille de graphite comme cathode, avec la circulation de l'eau utilisée pour contrôler la température du bain. Après l'anodisation électrochimique, les échantillons anodisés sont correctement lavés et séchés dans un courant d'azote. Tous les échantillons $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubulaires (NTs) sont cristallisés par recuit dans un four à moufle sous air à 450 C° pendant 1 h, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La croissance des NTs est surveillée en prenant des images MEB des échantillons à intervalles pendant le processus d'anodisation (Figure I . 27). Au fil du temps, les piqûres apparues initiales sur le film d'hématite se transforment en structure nanoporeuse (Figure I . 28(a)). La dissolution supplémentaire de la structure nanoporeuse donne une transformation en NTs verticaux avec diamètre des pores d'environ 30 nm à 50 nm (Figure I . 28(b), (c)). Les nanotubes peuvent être dissous si l'anodisation se déroule trop longtemps (Figure I . 28(d)).

La morphologie de la surface montre une structure nanotubulaire avec un diamètre moyen des pores de 40 nm, une épaisseur de paroi mince de 15 nm et une longueur de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ (Figure I . 28(e)). La formation de NT $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est presque similaire à celle de NT TiO_2 , mais plus rapide et plus facile à corroder.

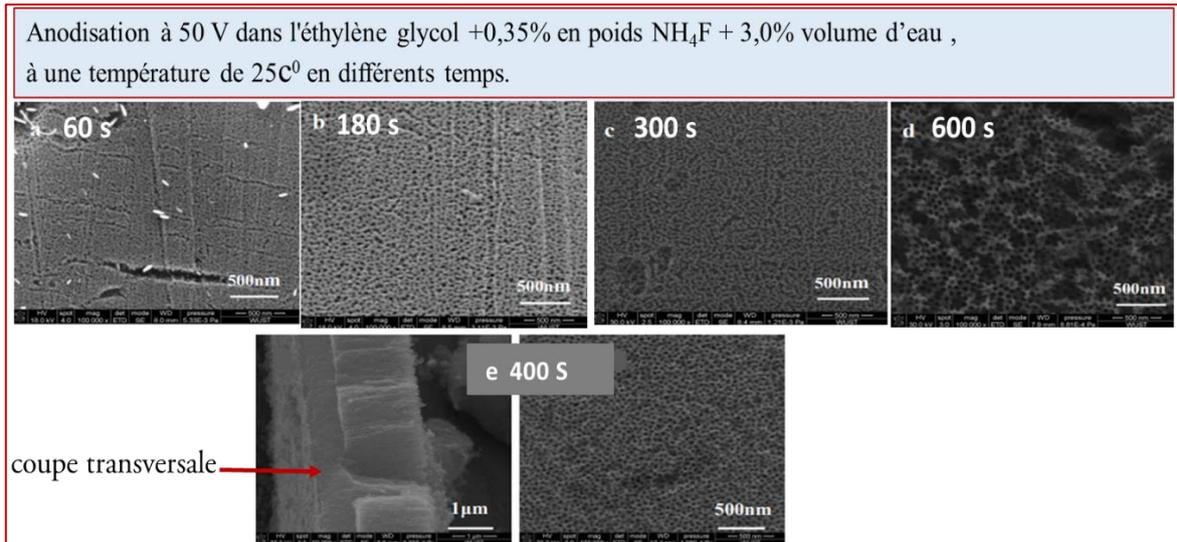


Figure I. 28 : Images en vue de dessus de MEB des NTs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ préparés par anodisation d'une feuille de fer [24].

Le spectre EDS (La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie) des échantillons de l'hématite élaborés par Gao Yue et al sont présentés sur la figure I . 29, il montre l'existence de Fe et O.

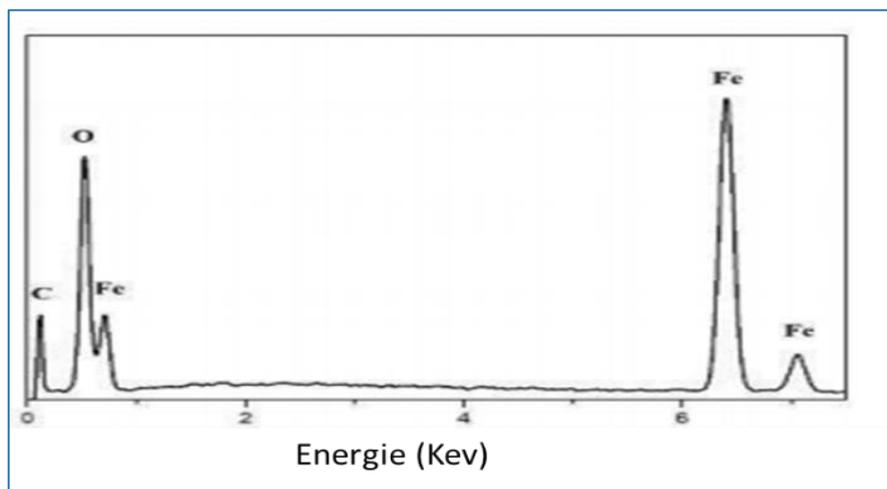


Figure I.29 : Le motif EDS représentatif des NT $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enregistré dans 400 s[24].

L'analyse de DRX des nanostructures d'hématite obtenus par anodisation électrochimiques sont présentés sur la figure I . 30. Les NTs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ amorphes se transforment en structure cristalline après un recuit à 450°C dans l'air pendant 1 heure. Les pics de diffraction sont forts et nets, ce qui indique une bonne cristallisation des échantillons recuits. Aucun autre pic tel que

Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n'est trouvé à l'exception du pic Fe du substrat. Les NTs recuits d'oxygène présentent une distribution d'intensité correspondant à la structure d'hématite standard obtenue avec principalement (104) et (110) des pics de diffraction ainsi que plusieurs autres orientations. L'orientation (110) est considérée comme la meilleure pour une structure en hématite avec une bonne conductivité.

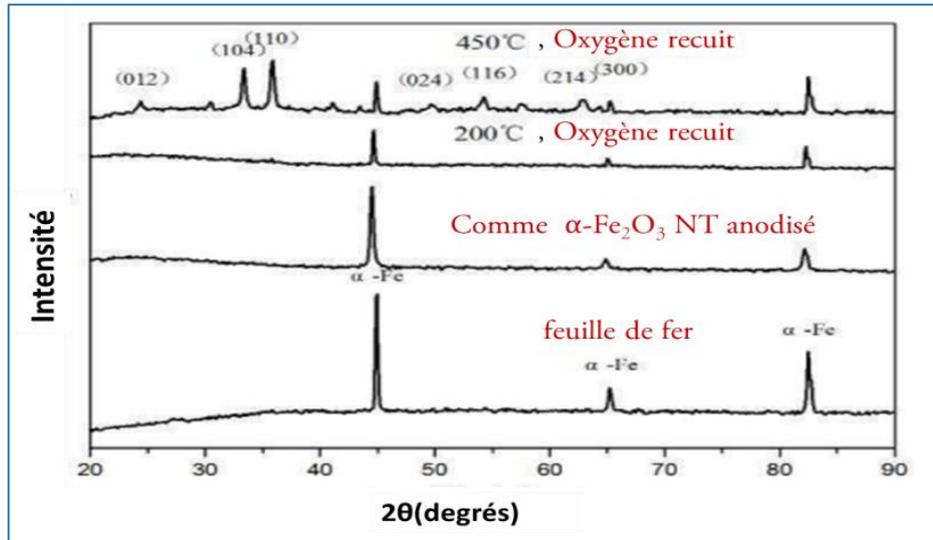


Figure I. 30 : Analyse DRX de la feuille de fer et les nanotubes de Fe_2O_3 avant et après recuit dans une atmosphère d'oxygène pendant 1h à différentes Température[24].

Le spectre d'absorption optique est représenté sur la figure I . 31. Les échantillons recuits possèdent un aspect brun rougeâtre. La feuille de fer métallique qui n'a pas d'absorption évidente dans la région visible présente une absorption typique de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ après l'anodisation. L'absorption maximale dans la région visible est d'environ 480 nm et le bord d'absorption de la bande interdite est d'environ 580 nm, le début étant d'environ 650 nm, ceci est conforme à la bande interdite de l'hématite (2,2eV).

Il ressort que l'absorption optique des films d'hématite est plus attribuée à la transition indirecte, tandis que certains autres groupes apportent une transition directe. Une transition des porteurs de charge directe provoque l'absorption dans la région ultraviolet (UV) , et une transition des porteurs de charges indirect provoque l'absorption dans la région de lumière visible.

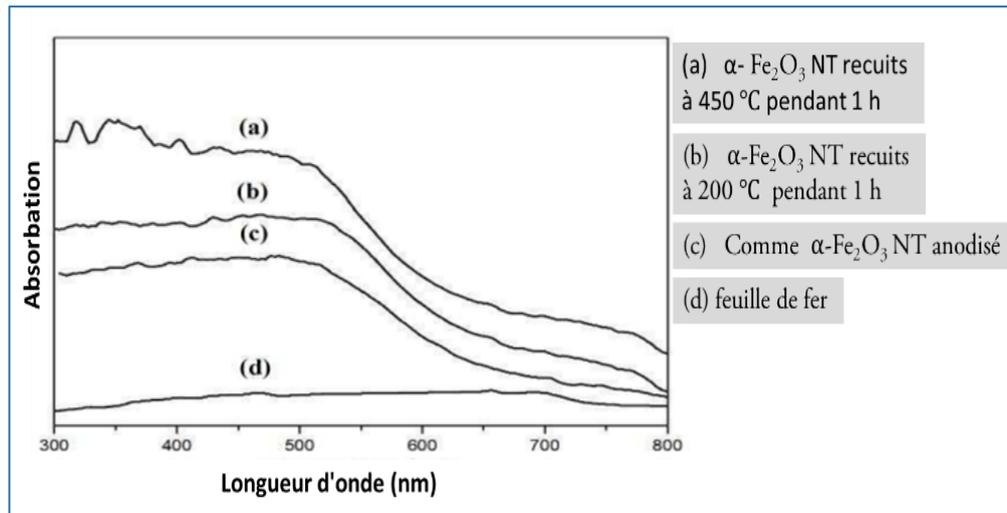


Figure I. 31 : Spectre d'absorbance UV-vis[24].

L'activité photocatalytique de l'échantillon recuit à 450 °C est de loin supérieure à celle des NTs Fe_2O_3 anodisés et les NTs de Fe_2O_3 recuits à 200 °C. Les NTs anodisés ont presque une activité photocatalytique similaire aux NTs recuits à 200 °C. Cela peut être attribué à la conversion des NTs à une température plus élevée d'amorphe à cristallin, ce qui améliore la mobilité des électrons et réduit la recombinaison. Les NTs α - Fe_2O_3 amorphes pourraient être corrodés sous l'éclairage de la lumière UV après une longue période tandis que les échantillons cristallins peuvent bien se maintenir.

I.6 Conclusion

Les résultats des études menées sur le procédé d'anodisation électrochimique sur un substrat de fer ont prouvé son efficacité dans la fabrication d'oxyde de fer sous forme d'hématite α - Fe_2O_3 . Des différents techniques microstructuraux de caractérisation expliquent le mécanisme de la formation d'oxyde de fer. Ces techniques ont également montré les conditions d'anodisation, telles que l'influence du potentiel d'anodisation qui ont un effet sur les caractéristiques structurales anodiques ainsi que sur les diamètres intérieurs moyens des nanotubes d'oxyde de fer qui ont une relation linéaire entre le diamètre intérieur moyen et le potentiel d'anodisation.

La concentration de La teneur en eau H_2O ont aussi un effet sur la conductivité et sur la viscosité de la solution d'éthylène glycol.

La concentration de NH_4F agit sur la conductivité ionique des électrolytes qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration de NH_4F dans l'électrolyte.

Le paramètre de la température est important dans la procédure d'anodisation électrochimique, elle joue un rôle primordial sur la conductivité de l'électrolyte.

Avec l'augmentation du temps de réaction, le réseau de nanotubes d'oxyde de fer montre une surface uniforme et régulière.

Dans le processus de double anodisation, il y a une génération des nanotubes d'oxyde de fer avec des diamètres plus élevés et qui améliorent l'activité photocatalytique.

Références du chapitre I

- [1] Prakasam, Haripriya E., et al. "Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron oxide (III) by potentiostatic anodization." *Nanotechnology* 17.17 (2006): 4285.
- [2] Fer [archive] dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009.
- [3] Bezencenet, « Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle: Co/ α Fe₂O₃(0001), Thèse de doctorat, Université Paris-VI, (2008).
- [4] E.Darezereshki,F.Bakhtiari,M.Alizadeh,A.Behrad Vakylabad, M. Ranjbar, Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles *Materials Science in Semiconductor Processing*15 (2012) 91–97.
- [5] C. Xia, creux Fe₂O₃ polyèdres: synthèse en un seul récipient et leur utilisation comme matériau électrochimique pour la détection de nitrite, *Electrochim. Acta* 59 (2012) 81-85.
- [6] C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan, *Phys. Rev.* 83 (1951) 333 (article 3).
- [7] Z.H.Zhang,Md.F.Hossain,T.Takahashi, Fabrication of shape-controlled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonu electrochemical anodization for visible light photocatalytic Lee, *Appl. Phys. Lett* 64 (2010) 435–438.
- [8] E.Darezereshki,F.Bakhtiari,M.Alizadeh,A.Behrad Vakylabad, M. Ranjbar, Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles *Materials Science in Semiconductor Processing*15 (2012) 91–97.
- [9] L.Song « Structural design, characterization, and property investigation of iron oxide nanoparticles with visible light photoactivity », Thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz et Northeastern, (2009).
- [10] C.H. Kim, H.J. Chun, D.S. Kim, S.Y. Kim, J. Park, J.Y. Moon, G. Lee, J. Yoon, Y. Jo, M.-H. Jung, S.I. Jung, C.J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 223103.
- [11] Qingling Meng, Zuobin Wang, Xiangyu Chai, Zhankun Weng, Ran Ding, Litong Dong, Fabrication of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles using electrochemical deposition, Article in *Applied Surface Science* · February 2016, International Research Centre for Nano Handling and Manufacturing of China (Changchun University of Science and Technology), Changchun 130022, China.
- [12] MENG, Qingling, et al. Fabrication of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles using electrochemical deposition. *Applied Surface Science*, 2016, 368: 303-308.

- [14] T.J. LaTempa, X.J. Feng, M. Paulose, C.A. Grimes, Temperature-dependent growth of self-assembled hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays: rapid electrochemical synthesis and photoelectrochemical properties, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16293–16298.
- [15] Raghu R. Rangaraju, K.S. Raja, A. Panday, M. Misra, An investigation on room temperature synthesis of vertically oriented arrays of iron oxide nanotubes by anodization of iron, *Electrochimica Acta*, Chemical and Materials Engineering, M.S. 388, University of Nevada, Reno, NV 89557, United States, 55 (2010) 785–793.
- [16] Lucas-Granados, Bianca, et al. "Formation of Hematite Nanotubes by Two-Step Electrochemical Anodization for Efficient Degradation of Organic Pollutants." *Chemical Engineering Transactions* 47 (2016): 85-90.
- [17] Chang, Chih-Yung, et al. "Self-oriented iron oxide nanorod array thin film for photoelectrochemical hydrogen production." *international journal of hydrogen energy* 37.18 (2012): 13616-13622.
- [18] Tahir AA, Wijayanth KGU. Photoelectrochemical water splitting at nanostructured ZnFe₂O₃ electrodes. *J Photoch Photobio A* 2010;216:119e25.
- [19] Kim JY, Jun H, Hong SJ, Kim HG, Lee JS. Charge transfer in iron oxide photoanode modified with carbon nanotubes for photoelectrochemical water oxidation: an electrochemical impedance study. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9462e8.
- [20] Bak A, Choi W, Park H. Enhancing the photoelectrochemical performance of hematite (α -Fe₂O₃) electrodes by cadmium incorporation. *Appl Catal B-Environ* 2011;110:207e15.
- [21] Enache CS, Liang YQ, van de Krol R. Characterization of structured α -Fe₂O₃ photoanodes prepared via electrodeposition and thermal oxidation of iron. *Thin Solid Films* 2011;520:1034e40.
- [22] Lian X, Yang X, Liu S, Xu Y, Jiang C, Chen Jinwei, et al. Enhanced photoelectrochemical performance of Ti-doped hematite thin films prepared by the sol gel method. *Appl Surf Sci* 2012; vol. 258:2307e11.
- [23] Xie, Keyu, et al. "Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization." *Corrosion science* 88 (2014): 66-75.
- [24] Yue, Gao, et al. "Time-dependent growth of hematite (α -Fe₂O₃) nanotube arrays produced by iron anodizing in ethylene glycol solution." *Advanced Materials Research*. Vol. 599.

Chapitre II

**Protocole de Synthèse
et Méthodes de Caractérisation**

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons en détail le protocole expérimental suivi pour synthétiser l'oxyde de fer par la méthode d'anodisation électrochimique. Afin de mettre en évidence l'effet du temps et du potentiel électrique appliquée lors de la synthèse, on propose d'utiliser les paramètres expérimentaux suivants : pour le premier échantillon, on applique 20V durant 60 min, et pour le deuxième échantillon, on utilise 30V pour une durée de 30 min.

Dans le but de connaître : les caractérisations quantitatives, structurales, et qualitatives, nous essayons de réaliser ces objectifs à travers l'utilisation des techniques de caractérisations suivantes : la diffraction des rayons x (DRX), la spectrométrie de fluorescence des rayons x (FRX) qui ont été réalisés dans (Réacteur Ès Salam-Centre de recherche Nucléaire de Birine), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) qu'a été fait au niveau de notre faculté (laboratoire pédagogique de la FSSA à l'université de Bouira).

Partie 01 : Procédure expérimentale

II.2 Protocole de prétraitement

Le nettoyage par ultrasons se fait grâce au phénomène de cavitation. Les ultrasons forment des ondes qui se propagent dans le liquide présent dans le bac, quand ces ondes arrivent au contact avec le substrat de fer, elles forment des minuscules bulles qui explosent sur toute la surface du substrat, ces turbulences permettent de décoller les impuretés même dans les recoins inaccessibles.

Le protocole de nettoyage consiste à tremper la feuille de fer pur de 0,25 mm d'épaisseur découpée en 10 mm × 10 mm dans l'acétone C_3H_6O , ensuite on la met dans le bain ultrason (US) pendant 10 minutes, On répète le même processus avec l'éthanol C_2H_5OH et l'eau distillé dans (US) pendant 10 min. les substrats sont, par la suite, séchés à l'air chaud . La figure II.1 montre les étapes à suivre pour le nettoyage du substrat.

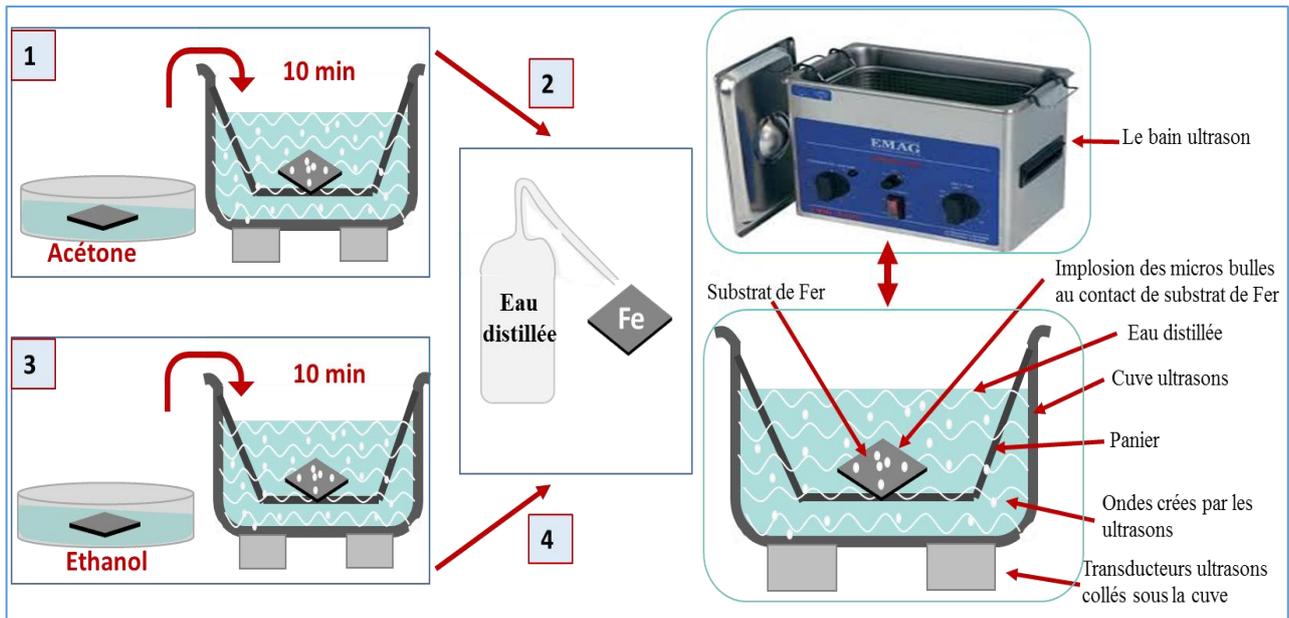


Figure II.1 : Protocole de nettoyage du substrat de fer pur.

II .3 Produits utilisés

Les produits utilisés pour élaborer les nanostructures d’oxyde de fer sont représentés dans le tableau II .1 :

| Nom Commercial | Formule chimique | Quantité | Etat physique |
|-----------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------|
| La feuille de Fer | Fe | Plaque de 10 mm× 10mm | Solide |
| La feuille de Platine | Pt | 10 mm× 10mm | Solide |
| Fluorure d'ammonium | NH ₄ F | De masse: 0,18 g | Poudre |
| Éthylène glycol | C ₂ H ₆ O ₂ | De volume:50 ml | Liquide |
| Eau déionisée | H ₂ O | De volume: 1,5 ml | Liquide |

Tableau II.1 : Les caractéristiques des réactifs utilisés.

Un test de conductivité est effectué sur la feuille de fer et la plaque de platine. On peut déterminer si les deux matériaux en question sont conducteurs grâce à un multimètre. Les petites valeurs de résistance signifient que les deux électrodes assurent une bonne conduction. (Figure II .2).

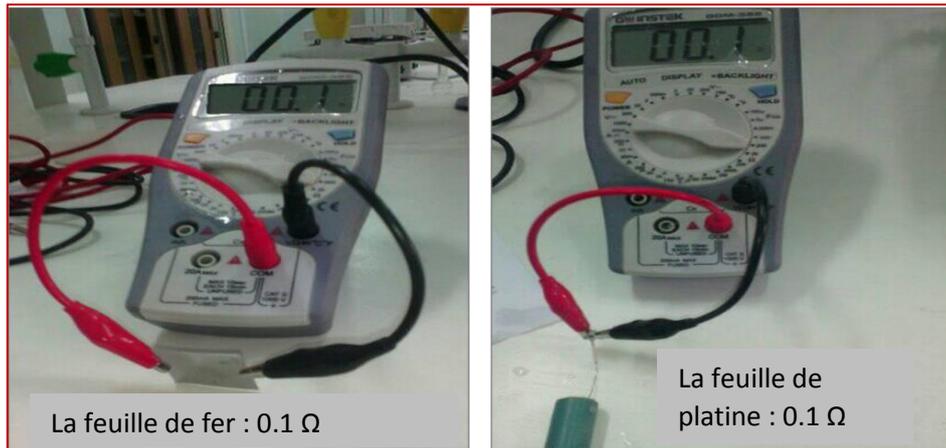


Figure II.2 : Un multimètre pour mesurer la résistance.

II.4 Protocole d'élaboration de nanostructure d'oxyde de fer

Dans un bécher de 100ml, on dissout 0.18g de fluorure d'ammonium NH_4F dans une quantité de 50 ml d'éthylène glycol (EG), 3% d'eau distillée est versée dans le mélange précédent avec une agitation rigoureuse. On émerge les deux électrodes (la feuille de fer (+)) et la feuille de platine (-), (La distance entre les feuilles de Fe et Pt est d'environ 2 cm), ensuite, le montage est relié à un générateur de tension en imposant un potentiel de 20 et 30V pendant 60 et 30 min respectivement. (Figure II.3).

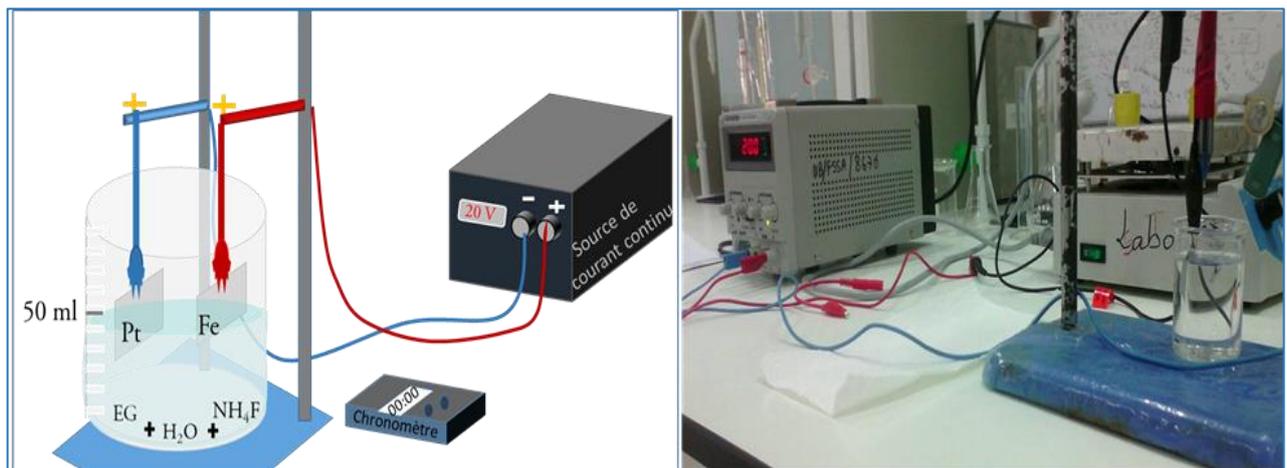


Figure II.3 : Le protocole expérimental pour la méthode d'ionisation électrochimique.

Partie 02 : Méthodes de caractérisation

II.5 Fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructive qui sert à quantifier la composition chimique d'une grande variété de types d'échantillons (solide, liquide, boue et poudre). La fluorescence X fournit des informations quantitatives sur un échantillon.

Le principe de cette méthode est basé sur l'émission atomique, mesure l'énergie (la longueur d'onde) et l'intensité des rayons X émise par les atomes énergisés de l'échantillon.

L'émission atomique en fluorescence X : Un faisceau de rayons X primaire depuis un tube à rayons X irradie pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent dans l'échantillon. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées [1] (Figure II.6).

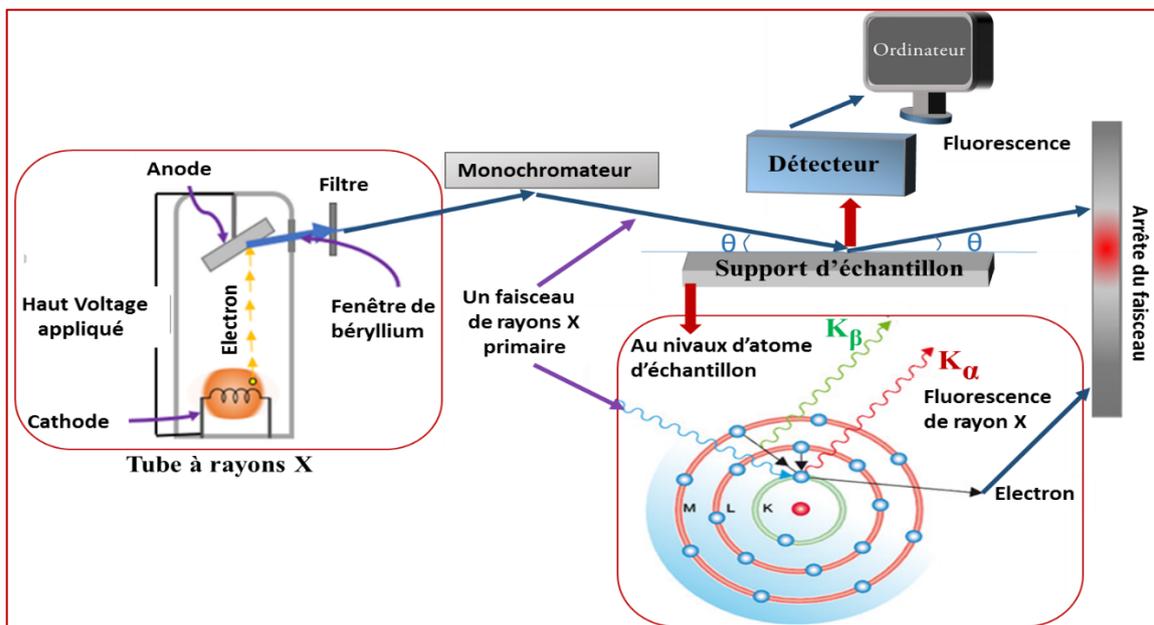


Figure II.4 : Schéma du dispositif expérimental de la spectrométrie de fluorescence des rayons X.

Les systèmes de spectromètre utilisés pour la séparation (dispersion), l'identification et la mesure de l'intensité du spectre de fluorescence X d'un échantillon sont divisés en deux groupes principaux : les systèmes à dispersion de longueur d'onde (WD « Wavelength Dispersive » -FRX) et

les systèmes à dispersion d'énergie (ED « Energy Dispersive »-FRX), les deux partagent les même éléments suivants: une source de rayonnement, un échantillon et un système de détection.

✓ Pour WD-FRX : la fluorescence provenant de l'échantillon est mesurée avec un système de détection à dispersion de longueur d'onde. Le rayonnement caractéristique provenant de chaque élément individuel peut être identifié en analysant les cristaux qui séparent les rayons X en fonction de leur longueur d'onde ou, inversement, de leurs énergies (Figure II . 7 (a)).

✓ Pour ED-FRX : la fluorescence provenant de l'échantillon est mesurée avec un détecteur à dispersion d'énergie. Ce détecteur est capable de mesurer les différentes énergies du rayonnement caractéristique provenant directement de l'échantillon. Le détecteur peut distinguer les rayonnements des différents éléments présents dans l'échantillon [2] (Figure II .7 (b)).

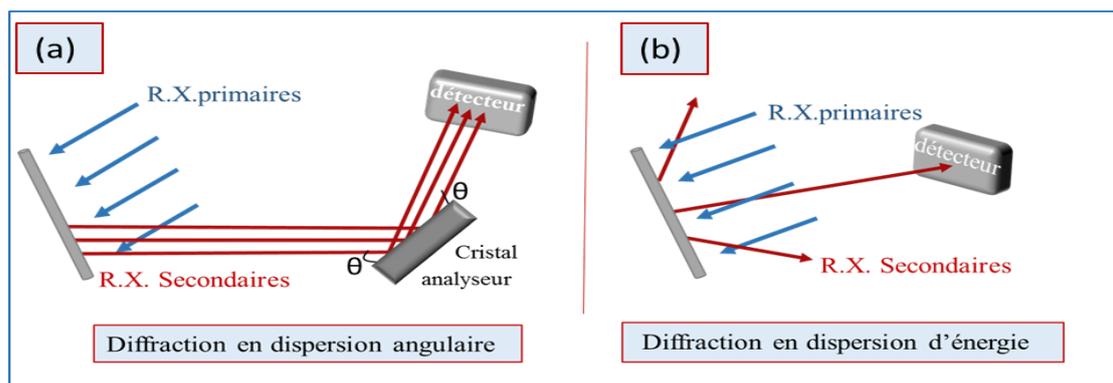


Figure II.5: Les systèmes de spectromètre pour mesurer l'intensité du spectre de fluorescence x
a) WD-FRX, b) ED-FRX.

La spectrométrie FRX présente de nombreux avantages et elle est reconnue comme l'un des outils analytiques importants dans les laboratoires de recherche ainsi que dans de nombreux domaines d'applications industrielles. L'un des indicateurs de performance les plus significatifs de toute procédure analytique est la limite de détection en plus de l'exactitude et de la précision. Ces paramètres dépendent fortement de l'élément analysé et du temps de mesure [3].

II.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'outil le plus utilisé pour connaître la structure cristalline des matériaux, identifier les phases existantes, et l'analyse des caractérisations structurales. Cette technique consiste sur un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques. Le principe compte sur l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg parallèle au support, en fonction de l'angle entre le rayonnement incident et l'échantillon (Figure II.8).

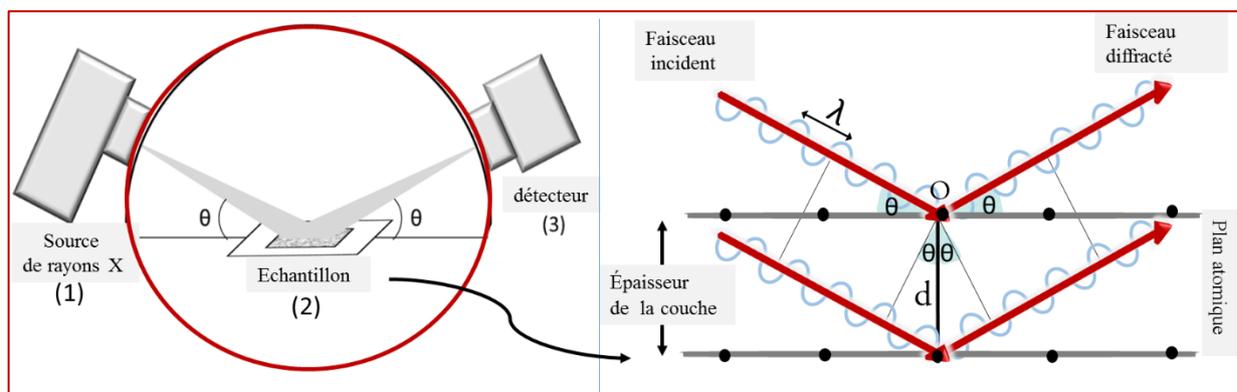


Figure II. 6: Schéma représentant le principe et la loi de Bragg de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires.

En d'autres termes, c'est la réflexion des plans de l'indice de Miller h, k, et l, à chaque angle de diffraction θ correspond un plan réticulaire (h k l) et une distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, la relation entre ces deux paramètres est donnée par la formule de Bragg suivant [4] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \tag{1}$$

d_{hkl} : Distance interréticulaire des plans cristallins des indices de Miller (h k l) du réseau cristallins.

θ : Angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans (angle de diffraction).

n : Ordre de la diffraction (nombre entier).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

II.6.1 Exploitation des spectres DRX

✓ **La distance inter-réticulaire (d_{hkl}) :**

Calculée à partir de la formule de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

✓ **Les paramètres de maille (a, b, c, α , β , et γ) :**

Les contraintes dans l'échantillon affectent sur le diffractogrammes expérimentaux par un déplacement des pics de diffraction. On détermine les paramètres de maille à chaque angle de diffraction par la comparaison entre les positions des pics expérimentaux et les fiches de ICDD en anglais (International Center for Diffraction Data).

La structure de l'hématite est rhomboédrique (trigonal) de maille hexagonal, i.e. ($a = b \neq c$) et ($\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{2\pi}{3}$). La distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ entre les plans réticulaires est donnée par la formule (3) [5] :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3)$$

la structure de la magnétite est cubique ($a = b = c$) et ($\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$), la distance inter-réticulaire d_{hkl} est donnée par la formule (4) [6]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \quad (4)$$

a, b et c : sont les paramètres de maille en (Å).

✓ **La taille moyenne des cristallites :**

La formule qui permet le calcul de la taille des particules sous-micrométriques, ou cristallites, donner par l'équation de Scherrer (5) [7]:

$$D_s = \frac{K \lambda}{\beta \sin \theta} \quad (5)$$

k: Facteur de forme égale à 0,9.

θ : Angle de diffraction du pic .

λ : Longueur d'onde de la radiation X utilisée.

β : est la largeur à mi-hauteur de la raie corrigée, et estimée comme suit :

$$\beta^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad (6)$$

β_{exp} : Représente la largeur à mi-hauteur observée sur le diagramme expérimentale de diffraction, en anglais FWHM (Full Width at Half Maximum).

β_{inst} : Représente l'élargissement instrumental, elle est plus faible que celle induite par l'échantillon.

✓ La densité de dislocation δ

Mesure le nombre de défauts et les lacunes dans la structure nanoparticule d'oxyde de fer déterminées à partir de la taille cristallite en utilisant la formule de Scherrer [7].

$$\delta = \frac{1}{D_s} \quad (7)$$

✓ La microdéformations ξ

Mesure les nombres de défauts créés au niveau de la structure [7].

$$\xi = \left(\frac{1}{4}\right) \beta \cos(\theta) \quad (8)$$

Les contraintes sont les forces internes dans le réseau cristallin de la matière, si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires $d(h\ k\ l)$, et donc décaler la position des pics, et cela, à travers la soumission chaque cristallite à une contrainte différente qui conduit à une juxtaposition de pics voisins qui se superposent, ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections, le modèle de Williamson Hall est proposé pour éliminer la contribution des contrainte dans la largeur à mi-hauteur de pic cristallin.

On peut déterminer la taille et la déformation des cristallites à partir des données de DRX en utilisant la méthode de tracé Williamson-Hall (W-H) [8]. Dans les données de DRX

l'élargissement (β_{Total}) des pics est dû à l'effet combiné de la taille des cristallites (β_s) et de la microdéformation (β_ε), c'est-à-dire :

$$\beta_T = \beta_s + \beta_\varepsilon \quad (9)$$

Élargissement total = Élargissement dû à la taille des cristallites + Élargissement dû à la déformation

D'après l'équation de Scherer (Equations 3), nous savons :

$$\beta_s = \frac{K \lambda}{D_s \sin \theta} \quad (10)$$

Le modèle de déformation uniforme (MDU) considère la déformation uniforme dans toute la direction cristallographique, qui est introduite dans les nanocristaux dus à des imperfections cristallines. En d'autres termes, ce modèle considère la déformation, qui est de nature isotrope, l'élargissement du pic induit par la déformation peut être exprimé comme suite [9]:

$$\beta_\varepsilon = 4 \varepsilon \tan(\theta) \quad (11)$$

En mettant l'équation (10) et (11) dans l'équation (9) on obtient :

$$\beta_T = \frac{K \lambda}{D_s \cos(\theta)} + 4 \varepsilon \tan(\theta) \quad (12)$$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$\beta_T \cos(\theta) = \varepsilon (4 \sin(\theta)) + \frac{K \lambda}{D_s} \quad (13)$$

Cette équation représente une ligne droite, dans laquelle ε est la pente de la ligne et $\frac{K \lambda}{D_s}$ est l'ordonnée à l'origine.

Considérons l'équation standard d'une ligne droite est:

$$y = m x + c \quad (14)$$

« m » est la pente de la droite, « c » est l'ordonnée à l'origine.

Par identification avec les deux dernières équations (13) et (14) on a :

$$\begin{cases} y = \beta_T \cos(\theta) & (15) \\ m = \varepsilon & (16) \\ x = \sin(\theta) & (17) \end{cases}$$

Et on trace la courbe ($4 \sin(\theta)$) sur l'axe des x et ($\beta \cos(\theta)$) sur l'axe des y [10].

✓ **Le taux de texturation $R_{I(hkl)}$:**

Pour mesurer le taux de texturation de la couche élaborée, nous définirons la variable $R_{I(hkl)}$ comme rapport d'intensité de la raie (hkl) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX :

$$R_{I(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (18)$$

$I_{(hkl)}$: l'intensité du pic qui correspond aux plans (h k l) [11].

II.7 Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est l'un des outils les plus puissants pour la détermination du groupe fonctionnel dans les nanostructures, les liaisons moléculaires possibles entre les composés chimiques et les modes de vibration moléculaire. La compréhension des positions des bandes d'absorption IR dans le spectre sous forme de nombres d'ondes pourrait être utilisée pour l'identification des divers composants chimiques, qui pourraient ne pas être détectables dans les spectres de spectroscopie photo-électronique à rayons X. En général, la spectroscopie IR est applicable pour une large gamme de matériaux et de conditions et elle pourrait être utilisée pour une analyse qualitative.

L'instrument qui détermine le spectre d'absorption d'un composé est appelé un spectrophotomètre. Le spectrophotomètre à transformée de Fourier fournit le spectre IR. La figure II.9 illustre schématiquement le composant principal d'un spectrophotomètre FT-IR simple.

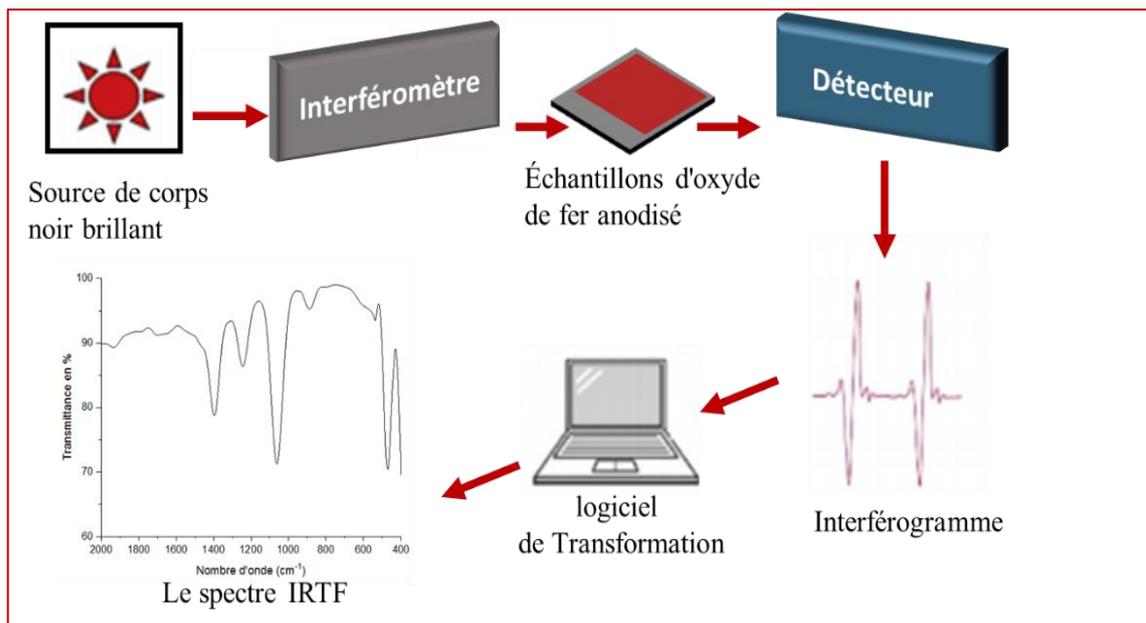


Figure II .7 : Schéma représentant le principe de FT-IR.

Le produit d'un faisceau d'irradiation infrarouge, qui est émis par une source de corps noir brillant, ensuite, le faisceau passe à travers l'interféromètre où le codage spectral a lieu. La recombinaison de faisceaux avec différentes longueurs de trajet dans l'interféromètre crée une interférence constructive et destructrice appelée interférogramme. Le faisceau pénètre dans le compartiment d'échantillons d'oxyde de fer, et l'échantillon absorbe des fréquences d'énergie spécifiques, qui sont uniquement caractéristiques de l'échantillon de l'interférogramme, ensuite, le détecteur mesure le signal spécial d'interférogramme en énergie en fonction du temps pour toutes les fréquences simultanément. En attendant, un faisceau est superposé pour fournir une référence (arrière-plan) pour le fonctionnement de l'instrument. Finalement, le spectre souhaitable a été obtenu après que l'interférogramme ait automatiquement soustrait le spectre du fond du spectre de l'échantillon par un logiciel informatique de transformation de Fourier [12].

Références du chapitre II

- [1] Reynolds, P.A.; Henning, R.W.; Schultz, A.J. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 149, 60- 67
- [2] <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/x-ray-fluorescence>.
- [3] KADACHI, Ahmed N.; AL-ESHAikh, Mohammad A. Limits of detection in XRF spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, 2012, 41.5: 350-354.
- [4] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid State Sciences* 13 (2011) 251-256.
- [5] BAZINE, Abdelmadjid; FERAH, Mohamed Salah. *Élaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type: α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques*. 2017. PhD Thesis. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [6] SRIVASTAVA, Anurag; TEWARI, Hari Shankar; MUKHERJEE, Aniruddha. Synthesis and Structural Characterization of Ni_{1-x} Cd_x Fe₂O₄: Experiment and Theory. *Quantum Matter*, 2016, 5.3: 411-416.
- [7] F. Hadjersi, *Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit*, Mémoire de Magister, Univ. Ferhat Abbas - Sétif (2011).
- [8] LEMINE, O. M. Microstructural characterisation of α -Fe₂O₃ nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR. *Superlattices and Microstructures*, 2009, 45.6: 576-582.
- [9] W.H. Hall, X-ray line broadening in metals, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* 62 (11) (1949) 741-743.
- [10] NATH, Debojyoti; SINGH, Fouran; DAS, Ratan. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 239: 122021.
- [11] S. Sarkar, R. Das, Shape effect on the elastic properties of Ag nanocrystals, *Micro & Nano Lett.* 13 (3) (2018) 312-315.
- [12] MOHAMED, Mohamed Azuwa, et al. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In: *Membrane Characterization*. Elsevier, 2017. p. 3-29.



Chapitre III

**Résultats
et Discussion**

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux de caractérisation structurale, quantitative et qualitative des échantillons d'oxyde de fer anodisés dans les conditions de (20V, 60min) et (30 V, 30min). Le but de ce chapitre est de déterminer la condition appropriée pour l'émergence de la phase d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que la maîtrise des techniques de préparation des échantillons pour l'analyse par un diffractomètre, le traitement des diffractogrammes par le logiciel « X'Pert HighScore plus » pour identifier les phases, les mesures des paramètres cristallins, les tailles des cristallites et les micro-contraintes.

III.2 Imagerie des échantillons synthétisés

III.2 .1 Après l'anodisation

Le protocole d'anodisation à un potentiel imposé de 20 et 30 V avant recuit permet d'avoir des couches minces d'oxyde de fer de couleur jaune, probablement dû à la formation de la goethite. (FeOOH) (Figure III.1).

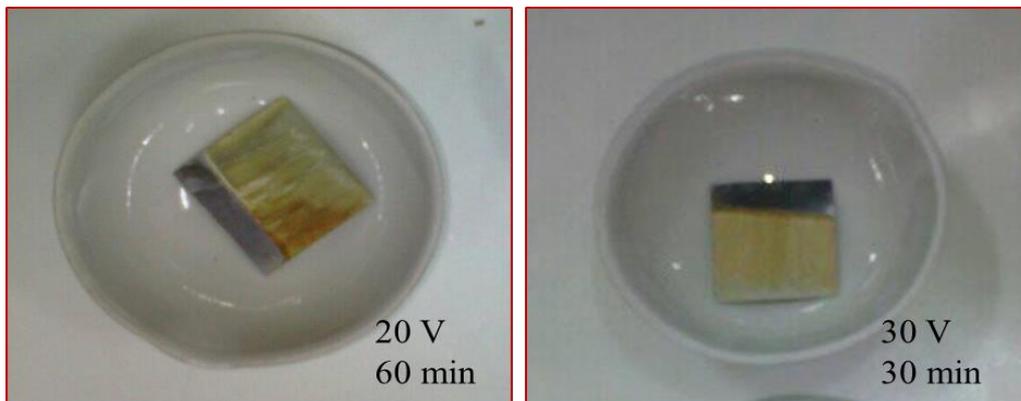


Figure III.1 : Les feuilles de fer oxydé sous forme de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$.

III.2 . 2 Après la calcination

Après anodisation , on met les feuilles de fer anodisées dans le four pour la calcination pendant 1 heure et 30 minutes à température de 450 °C. La couleur des échantillons

devient rougeâtre après la calcination, cela est probablement dû à la transformation de la goethite en d'autre phase d'oxyde de fer à savoir l'hématite et la magnétite, ce qui nous allons étudier à partir des résultats des techniques de caractérisation microstructuraux (Figure III.2).



Figure III.2 : La calcination Les feuilles de fer oxydé dans le four sous une température de 450 °C.

III.3 Caractérisation quantitative

L'analyse semi-quantitative dans les instruments FRX modernes est une méthode unique qui est réalisée sans aucun matériau de référence utilisé pour l'analyse des échantillons inconnus. Le SQX est le programme d'analyse « Semi-Quantitative » pour obtenir des concentrations par calcul théorique [1].

Le logiciel d'exploitation permet aux opérateurs d'utiliser le système pour différentes applications. Le programme d'analyse sans étalon, peut rapidement déterminer la présence et les concentrations approximatives de différents éléments dans l'échantillon inconnu sans avoir à sélectionner et préparer des matériaux de référence appropriés.

Les résultats de SQX pour le type métal est obtenus à partir de détecteur WD-RFX pour les échantillons d'oxyde de fer et les valeurs de référence sont regroupés dans les tableaux III.1 et III.2.

| Echantillon1 La feuille de Fer anodisée à 60 min et 20 V | | | | | |
|----------------------------------------------------------|---------|---------------------|----------------------|-----------------|--------------|
| Composante | Masse % | Limite de détection | Raie caractéristique | Intensité (u.a) | Normal (w %) |
| Al | 0,0306 | 0,0095 | Al-K α | 0,0462 | 0,0312 |
| Si | 0,0406 | 0,0088 | Si-K α | 0,0621 | 0,0414 |
| S | 0,0076 | 0,0040 | S-K α | 0,0281 | 0,0077 |
| Cl | 0,0102 | 0,0040 | Cl-K α | 0,0548 | 0,0104 |
| K | 0,2600 | 0,0138 | K-K α | 0,7706 | 0,2648 |
| Ca | 0,0115 | 0,0062 | Ca-K α | 0,0574 | 0,0117 |
| Cr | 0,0323 | 0,0076 | Cr-K α | 0,1201 | 0,0330 |
| Mn | 0,1920 | 0,0153 | Mn-K α | 0,5937 | 0,1960 |
| Fe | 99,4000 | 0,0480 | Fe-K α | 354,1285 | 101,3404 |
| Ni | 0,0331 | 0,0122 | Ni-K α | 0,0575 | 0,0338 |

Tableau III.1 : Les résultats de SQX obtenus à partir de WD-FRX pour l'échantillon 1(20V,60 min).

| Echantillon2 La feuille de Fer anodisée à 30 min et 30 V | | | | | |
|----------------------------------------------------------|---------|---------------------|----------------------|-----------------|--------------|
| composante | masse % | Limite de détection | Raie caractéristique | Intensité (u.a) | Normal (w %) |
| Al | 0,0452 | 0,0151 | Al-K α | 0,0462 | 0,0494 |
| Si | 0,0675 | 0,0157 | Si-K α | 0,0621 | 0,0738 |
| S | 0,0146 | 0,0083 | S-K α | 0,0281 | 0,0160 |
| Cl | 0,0079 | 0,0033 | Cl-K α | 0,0548 | 0,0086 |
| K | 0,24 | 0,0137 | K-K α | 0,7706 | 0,2625 |
| Ca | 0,0123 | 0,0071 | Ca-K α | 0,0574 | 0,0134 |
| Cr | 0,0354 | 0,0090 | Cr-K α | 0,1201 | 0,0387 |
| Mn | 0,178 | 0,0152 | Mn-K α | 0,5937 | 0,1949 |
| Fe | 99,4 | 0,0516 | Fe-K α | 354,1285 | 108,7260 |
| Ni | 0,0279 | 0,0111 | Ni-K α | 0,0575 | 0,0306 |

Tableau III.2 : Les résultats de SQX obtenus à partir de WD-FRX pour l'échantillon 2(30V,30 min).

Les résultats de l'analyse FRX montrent que les échantillons d'oxyde de fer élaborés par anodisation électrochimique à 20 et 30 V à 60 et 30 min, respectivement, ont une grande pureté de l'élément de fer (99.4 en pourcentage massique), l'élément d'oxygène qui est le composant principale de nos structures d'oxyde de fer n'est pas détecté par cette méthode, et c'est son inconvénient de cette méthode de ne pas détecter les atomes légers.

III.4 Caractérisation structurale

Les spectres de diffraction des rayons (X) de nos échantillons élaborés par anodisation électrochimique à 20, 30V et à 60 min et 30 min respectivement sont présentés sur la figure III.3 ((a) et (b)). Le programme X'Pert High-Score plus est utilisé pour analyser les diffractogrammes obtenus.

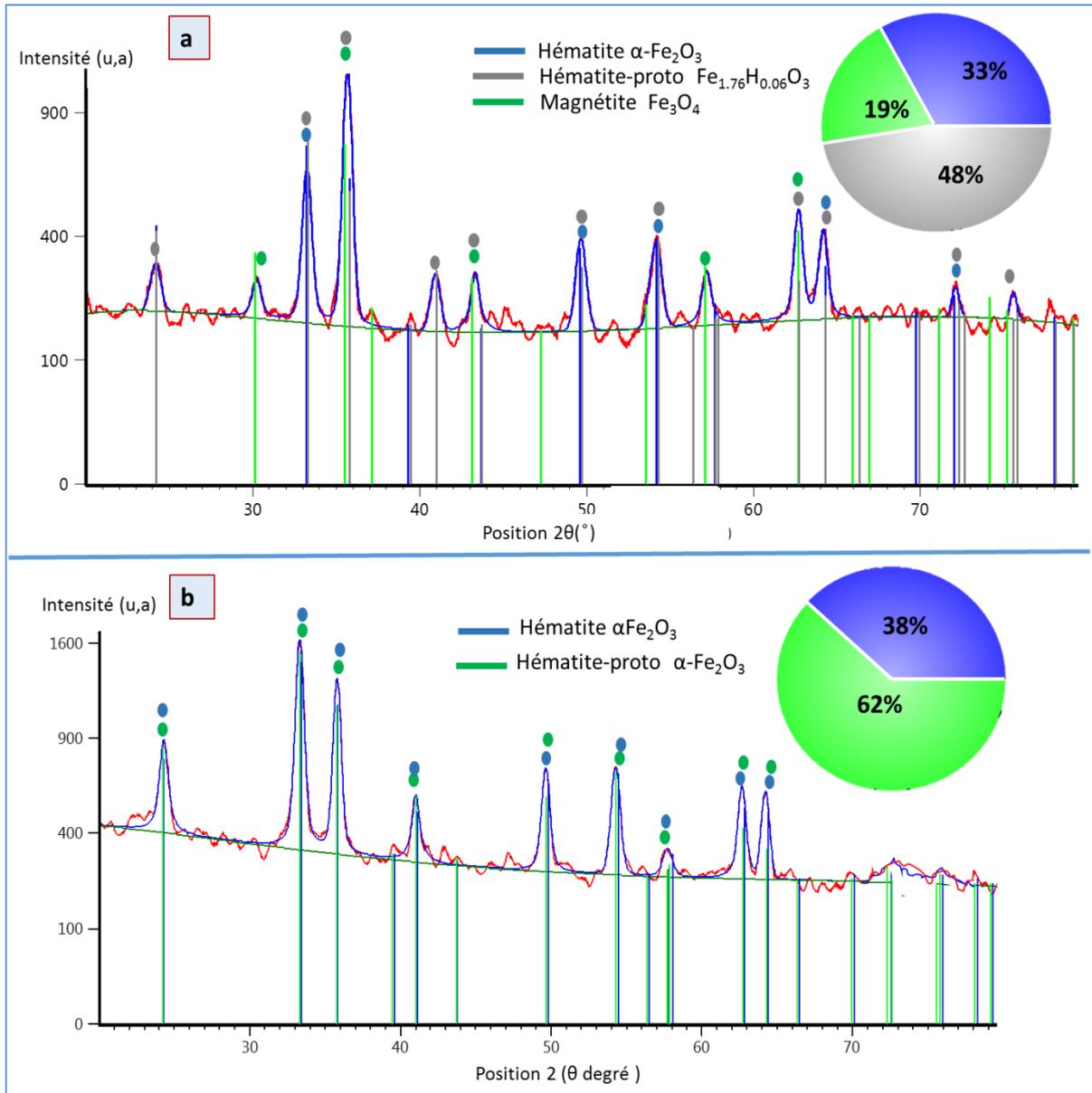


Figure III.3 : Le spectre de de DRX obtenu par le X'Pert High-Score plus , a) pour l'échantillon 1, b) pour l'échantillon 2.

Rappelons que l'identification des phases des échantillons anodisés se fait en comparant , les spectres expérimentaux aux données de référence qui constituent le fichier ICDD. Chaque pic situé à une angle 2θ correspondent à une raie caractéristique et un plan réticulaire (h k l).

D'après les diagrammes DRX, nous remarquons la présence de plusieurs pics situés à des positions bien définies dans les deux échantillons, ce qui confirme la cristallisation des couches élaborées par l'anodisation électrochimique.

Le spectre d'échantillon d'oxyde de fer dans 20 v et 60 min montrent deux phases avec des proportions semi-quantitatif différents (Figure III. 4) :

- 1- L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite-proto ($\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$) représentent respectivement environ 33 et 48% et ils ont la même structure (rhomboédrique) de maille hexagonale. Un pic plus intense situé au 2θ est égal à 35.67° correspond au plan (1 1 0) pour l'hématite-proto.
 - 2- La magnétite Fe_3O_4 représente d'environ 44%. Un pic plus intense situé au 2θ égal à $35,67^\circ$ correspond au plan (1 1 3).
- ✓ Les phases d'hématite en bon accord avec le fichier standard ICDD N° : 01-089-0599 [2].
 - ✓ La phase de magnétite en bon accord avec le fichier standard ICDD N°: 01-089-0950 [3].

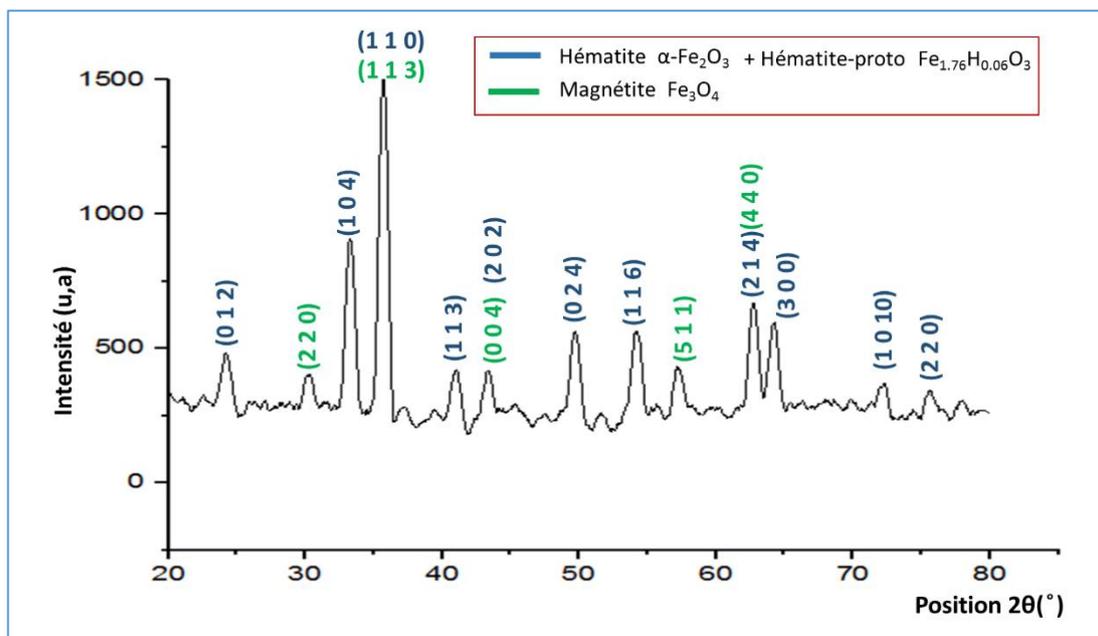


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X d'échantillon 1 (20 V, 60 min) d'oxyde de fer après l'anodisation électrochimique.

Le spectre d'échantillon d'oxyde de fer dans 30 v et 30 min montre une phase semiquantitatif d'hématite (hématite pur et d'hématite-proto) (Figure III. 5). Le pic le plus intense situé au 2 θ égal à 33.32° correspond au plan (1 0 4) respectivement.

- ✓ Les phases d'hématite en bonne concordance avec celles reportées dans le fichier ICDD N°: 01-084-0308 [4].

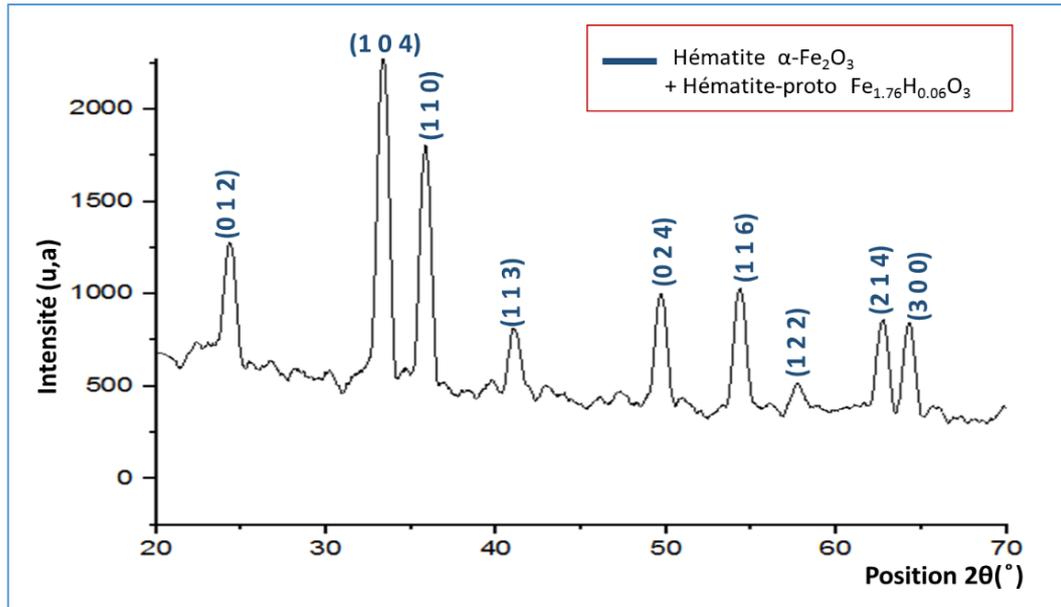
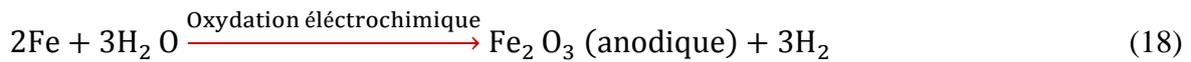


Figure III.5: Diagramme de diffraction des rayons X d'échantillon 2(30V, 30 min) d'oxyde de fer après l'anodisation électrochimique.

Ces résultats sont dus à l'augmentation de la température au sein de l'environnement de la croissance à cause de l'effet de Joule. Parce que d'après Sakurai et al [5] il y aura une transition de la phase $\beta \rightarrow \alpha$ lorsque la température de croissance ou la taille des particules augmentent. Pour le cas de nos échantillons, la taille des grains reste constante pour les deux couches minces. Mais d'autre part, la phase β a disparu si on augmente la puissance électrique de 20 V à 30 V, ce comportement peut être interprété comme suite : l'augmentation de potentiel électrique correspond avec une croissance de l'énergie dissipée par l'effet de Joule ce qui traduit par l'augmentation de la température de l'environnement de la croissance.

L'oxyde de fer anodisé à un potentiel de 30 V est le mieux adapté à l'apparition d'une seule phase d'hématite, conformément à notre objectif. Les conditions de l'échantillon 2 ont été assez bonnes pour atteindre un équilibre entre la formation et la dissolution d'oxyde de fer dans les réactions d'anodisation électrochimique, suivant le mécanisme réactionnel de formation de l'hématite réside dans les deux réactions suivantes :

- Le fer a été oxydé en oxyde métallique dans la première réaction [6] :



- L'oxyde de fer est gravé par F^- dans le processus de dissolution chimique avec la réaction :



Cela suppose qu'avec plus de voltage, la formation de la phase d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peut être plus grande et meilleure.

Nous concluons que l'augmentation du facteur de potentiel aide à l'apparition d'une phase d'hématite. Tout en augmentant le temps, il affecte négativement, il permet l'obtention des autres réactions et donc l'apparition des autres phases que l'hématite.

III.4.1 Les paramètres de maille et la distance interréticulaire

D'après les indices de Miller et les équations 2, 3 et 4, nous avons calculé les distances inter-réticulaires d_{hkl} des pics les plus intenses dans les deux échantillons d'oxyde de fer et les paramètres de maille **a** et **c** respectivement (Tableaux III.3 et 4).

- ✓ Pour déterminer le paramètre « **a, c** » dans les phases d'hématite dans l'échantillon 1 (20 V, 60 min), il suffit de résoudre l'équation 3 pour la famille des plans (3 0 0) situées à 2θ égale à $64,15^\circ$, et pour déterminer le paramètre « **c** », on résout cette dernière équation pour la famille des plans (0 1 2) situées à 2θ égale à $24,18^\circ$, les résultats des calculs sont présentés dans

le tableau III.3, les résultats correspondent à ceux trouvés dans le fichier ICDD N° : 01-089-0599 [2], où $a = b = 5,03$ (Å) et $c = 13,73$ (Å).

- ✓ Pour déterminer les paramètres a , b et c dans la phase magnétite dans l'échantillon 1 (20 V, 60 min), il suffit de résoudre l'équation 4 pour la phase de magnétite présente dans le raie le plus intense situées à 2θ égale à $35,67^\circ$ correspondent aux plan (1 1 3), les résultats des calculs sont présentés dans le tableau III.3, les résultats correspondent à ceux trouvés dans le fichier ICDD N°:01-089-0950 [3], où $a = b = c = 8,39$ (Å).

| Echantillon1 La feuille de Fer anodisée à 60 min et 20 V | | | | | | |
|----------------------------------------------------------|-------|--------|-----------------|----------|-------------------|-------------------|
| | (2θ°) | I (%) | $d_{(hkl)}$ (Å) | (h k l) | $a_{calculé}$ (Å) | $c_{calculé}$ (Å) |
| Hématite + Hématite-Proto $Fe_{1.76}H_{0.06}O_3$ | 33.24 | 49,42 | 2,69 | (1 0 4) | 5,02 | 13,76 |
| | 35.67 | 49,72 | 2,51 | (1 1 0) | | |
| | 43.32 | 75,10 | 2,07 | (2 0 2) | | |
| | 49.64 | 26,32 | 1,83 | (0 2 4) | | |
| | 54.13 | 25,59 | 1,69 | (1 1 6) | | |
| | 72.09 | 9,90 | 1,31 | (1 0 10) | | |
| | 24.18 | 14,50 | 3,68 | (0 1 2) | | |
| | 40.93 | 16,27 | 2,20 | (1 1 3) | | |
| | 62.68 | 31,07 | 1,48 | (2 1 4) | | |
| | 64.15 | 22,86 | 1,45 | (3 0 0) | | |
| | 75.55 | 7,81 | 1,26 | (2 2 0) | | |
| Magnétite Fe_3O_4 | 30.23 | 8,66 | 2,95 | (2 2 0) | 8,32 | |
| | 35.67 | 100,00 | 2,51 | (3 1 1) | | |
| | 43.32 | 15,76 | 2,09 | (4 0 0) | | |
| | 57.19 | 13,71 | 1,61 | (5 1 1) | | |
| | 62.68 | 4,90 | 1,48 | (4 4 0) | | |

Tableau III.3 : La position 2θ , l'intensité I , la distance réticulaires $d_{(hkl)}$, les paramètres cristallins a et c pour l'échantillon 1 d'oxyde de Fer anodisé.

- ✓ Pour déterminer le paramètre « a, c » dans les phases d'hématite dans l'échantillon 2 (30V,30min), on résoudre l'équation 3 pour la famille des plans (3 0 0) situées à 2θ égale à $64,22^\circ$, et pour le paramètre c, il suffit de résoudre cette équation pour (1 0 4) situées à 2θ égale à $33,32^\circ$, les résultats des calculs sont présentés dans le tableau III.4, les résultats

correspondent à ceux trouvés dans le fichier ICDD N° : 01-084-0308 [4], où $a = b = 5,01$ (Å) et $c = 13,67$ (Å).

| Echantillon 2 La feuille de Fer anodisée à 30 min et 30 V | | | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-------|--------|-----------------|---------|-------------------|-------------------|
| | | (2θ°) | I (%) | $d_{(hkl)}$ (Å) | (h k l) | $a_{calculé}$ (Å) | $c_{calculé}$ (Å) |
| Hématite + Hématite-Proto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_{1,76}\text{H}_{0,06}\text{O}_3$ | | 49,64 | 35,34 | 1,84 | (0 2 4) | 5,01 | 13,66 |
| | | 62,66 | 30,03 | 1,48 | (2 1 4) | | |
| | | 64,22 | 27,18 | 1,45 | (3 0 0) | | |
| | | 24,30 | 37,04 | 3,66 | (0 1 2) | | |
| | | 33,32 | 100,00 | 2,69 | (1 0 4) | | |
| | | 35,80 | 74,72 | 2,51 | (1 1 0) | | |
| | | 41,02 | 22,04 | 2,20 | (1 1 3) | | |
| | | 54,28 | 36,33 | 1,69 | (1 1 6) | | |
| | | 57,72 | 7,66 | 1,60 | (1 2 2) | | |

Tableau III.4 : La position 2θ , l'intensité I , la distance réticulaires $d_{(hkl)}$, les paramètres cristallins a et c pour l'échantillon 2 d'oxyde de Fer anodisé.

A partir du programme de VESTA (Visualization For Electronic and Structural Analysis) on peut déterminer les paramètres des mailles (Tableau III.5), le groupe d'espace de symétrie, ainsi que la présentation des structures et le volume de la maille primitive de chaque phase (Figure III. 6, 7 et 8) [7].

| | Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Hématite-Proto $\text{Fe}_{1,76}\text{H}_{0,06}\text{O}_3$ | Magnétite Fe_3O_4 |
|--------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| a (Å) | 5,03 | 5,01 | 8,37 |
| b (Å) | 5,03 | 5,01 | 8,37 |
| c (Å) | 13,77 | 13,69 | 8,37 |
| α (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 90 | 90 | 90 |
| δ (°) | 120 | 120 | 90 |

Tableau III .5 : les paramètres des mailles obtenus à base de VESTA.

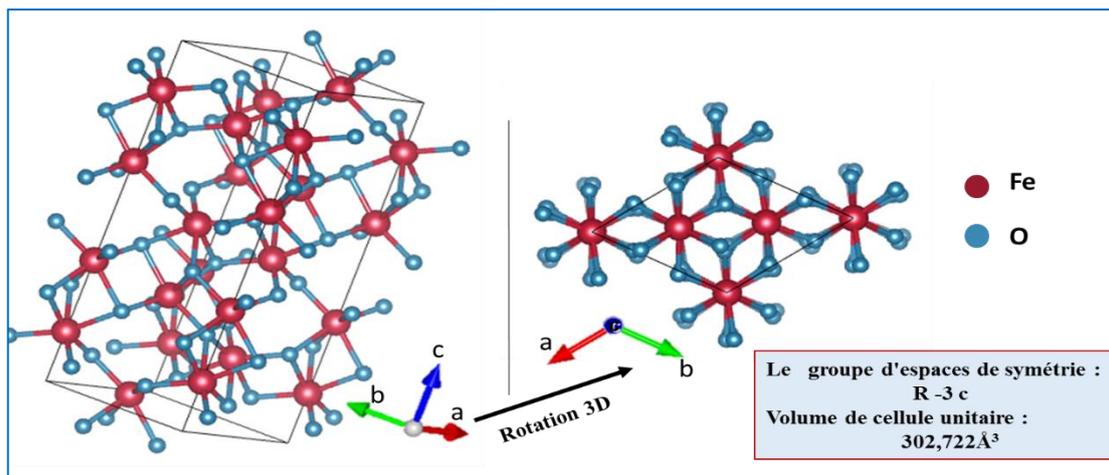


Figure III.6 : La présentation structurale de la maille primitive d'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

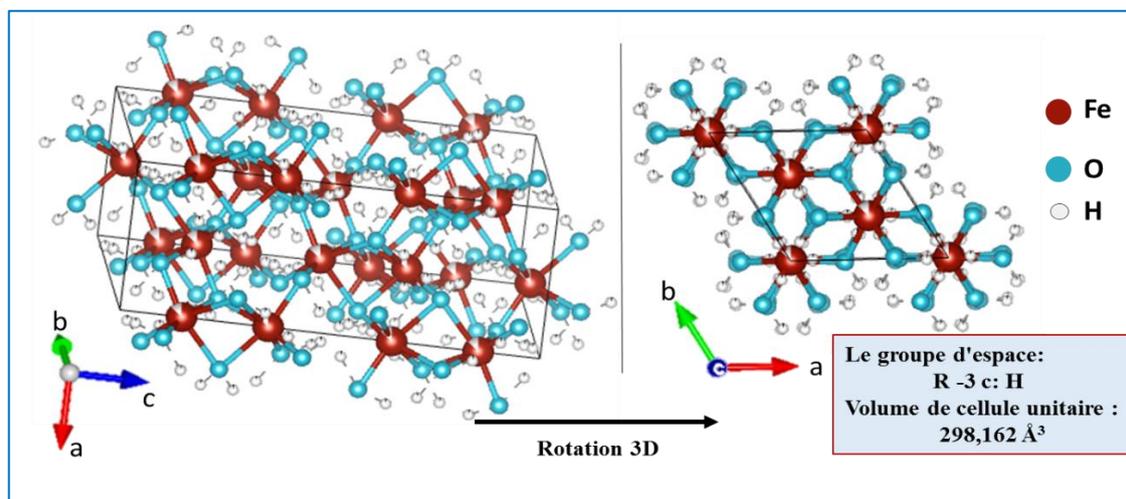


Figure III.7 : La présentation structurale de la maille primitive d'hématite-proto. $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$

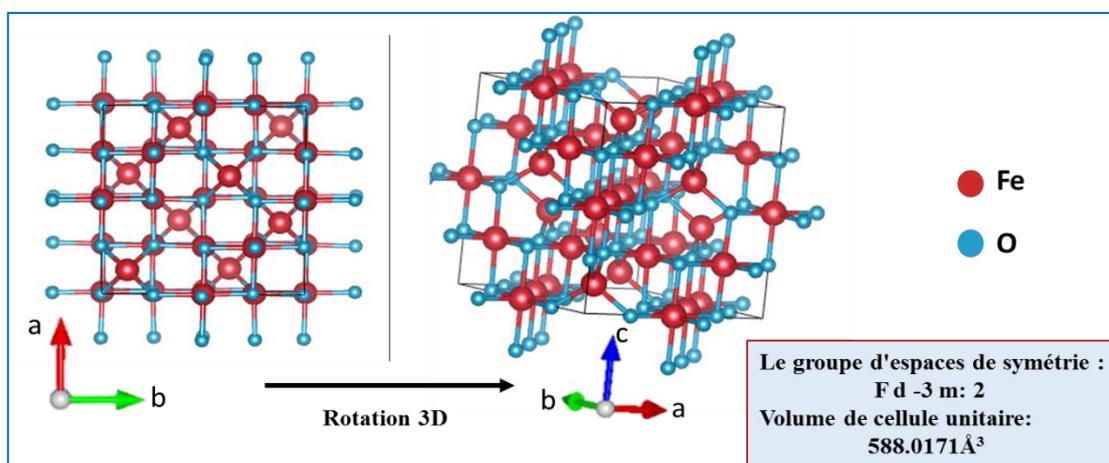


Figure III.8: La présentation structurale de la maille primitive de magnétite Fe_3O_4 .

III.4.2 La taille des cristallites et les paramètres des micro-contrainte

On a calculé la taille moyenne des cristallites D_S à l'aide de l'équation de Scherrer.

Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau III.6 et 7.

| Echantillon1 La feuille de Fer anodisée à 60 min et 20 V | | | | | | | |
|----------------------------------------------------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------|------------------|------------|--------------------|
| | (2θ) | FWHM= β_{exp} (°) | β_i (°) | β (°) | β (radian) | D_S (nm) | D_S (nm) moyenne |
| Hématite + Hématite-Proto $Fe_{1.76}H_{0.06}O_3$ | 33,25 | 0,61 | 0,01 | 0,60 | 0,011 | 13,10 | 13,3 |
| | 35,67 | 0,62 | | 0,61 | 0,011 | 13,15 | |
| | 43,32 | 0,59 | | 0,58 | 0,010 | 13,77 | |
| | 49,65 | 0,70 | | 0,69 | 0,012 | 11,61 | |
| | 54,14 | 0,79 | | 0,78 | 0,014 | 10,28 | |
| | 72,09 | 0,49 | | 0,48 | 0,009 | 16,58 | |
| | 24,18 | 0,70 | | 0,69 | 0,012 | 11,61 | |
| | 40,93 | 0,65 | | 0,64 | 0,011 | 12,50 | |
| | 62,69 | 0,58 | | 0,57 | 0,010 | 14,01 | |
| | 64,16 | 0,60 | | 0,59 | 0,010 | 13,54 | |
| Magnétite Fe_3O_4 | 75,55 | 0,45 | | 0,44 | 0,008 | 18,05 | |
| | 30,23 | 0,61 | 0,01 | 0,60 | 0,011 | 13,32 | |
| | 35,67 | 0,62 | | 0,61 | 0,011 | 13,15 | |
| | 43,32 | 0,59 | | 0,58 | 0,010 | 13,77 | |
| | 57,19 | 0,63 | | 0,62 | 0,011 | 12,90 | |
| 62,68 | 0,58 | 0,57 | | 0,010 | 14,01 | | |

Tableau III.6 : Position du pic 2θ , β_{exp} la largeur à mi-hauteur observée, β_i l'élargissement instrumentale, β la largeur à mi-hauteur échantillon, la taille moyenne des cristallites et la taille moyenne des cristallites pour l'échantillon 1.

| Echantillon2 La feuille de Fer anodisée à 30 min et 30 V | | | | | | | |
|----------------------------------------------------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------|------------------|------------|--------------------|
| | (2θ) | FWHM= β_{exp} (°) | β_i (°) | β (°) | β (radian) | D_S (nm) | D_S (nm) moyenne |
| Hématite + Hématite-Proto $Fe_{1.76}H_{0.06}O_3$ | 49,64 | 0,61 | 0,01 | 0,60 | 0,010 | 14,35 | 13,5 |
| | 62,66 | 0,60 | | 0,59 | 0,010 | 15,50 | |
| | 64,22 | 0,61 | | 0,59 | 0,010 | 15,37 | |
| | 24,29 | 0,65 | | 0,64 | 0,011 | 12,50 | |
| | 33,32 | 0,64 | | 0,63 | 0,010 | 12,95 | |
| | 35,8 | 0,60 | | 0,59 | 0,010 | 13,91 | |
| | 41,02 | 0,57 | | 0,56 | 0,010 | 14,88 | |
| | 54,28 | 0,68 | | 0,67 | 0,012 | 13,12 | |
| | 57,72 | 0,73 | | 0,72 | 0,012 | 12,42 | |

Tableau III.7 : Position du pic 2θ , β_{exp} la largeur à mi-hauteur observée, β_i l'élargissement instrumentale, β la largeur à mi-hauteur échantillon, la taille moyenne des cristallites et la taille moyenne des cristallites pour l'échantillon 2.

D'après les résultats obtenus, les valeurs de la taille moyenne des cristallites d'oxyde de fer anodisés à 30V et à 20V sont très proches..

Les valeurs de la densité de dislocations δ , les microdéformations ξ et le taux de texturation des échantillons anodisés à 20 et 30V sont regroupés dans le tableau III. 8 et 9.

| Echantillon 1 La feuille de Fer anodisée à 60 min et 20 V | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Paramètres | $\delta_{\text{moy}} \cdot 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$ | $\xi_{\text{moy}} \cdot 10^{-3} (\%)$ | $R_I \%$ |
| Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + Hématite-Proto $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$ | 5,9 | 2,41 | $R_{(110)} = 10$ |
| Magnétite Fe_3O_4 | 5,5 | 2,42 | $R_{(113)} = 21$ |
| valeur moyenne | 5,7 | 2,4 | |

Tableau III.8 : Le coefficient de texturation $R_I(\%)$, la densité de dislocation δ et la microdéformations ε pour l'échantillon 1.

| Echantillon 2 La feuille de Fer anodisée à 30 min et 30 V | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Paramètres | $\delta_{\text{moy}} \cdot 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$ | $\xi_{\text{moy}} \cdot 10^{-3} (\%)$ | $R_I \%$ |
| Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + Hématite-Proto $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$ | 5,01 | 2,40 | $R_{(104)} = 27$ |

Tableau III.9 : Le coefficient de texturation $R_I(\%)$, la densité de dislocation δ et la microdéformations ε pour l'échantillon 2.

Nous avons exploité la méthode de Williamson-Hall pour mieux estimer la taille des cristallites de nos échantillons.

Dans les étapes suivantes, on va faire une estimation pour les contraintes et la taille moyenne par l'utilisation du modèle de Williamson-Halle, ici, on propose deux méthodes de calculs: manuelle et à travers le programme Highscore.

✓ Manuellement

La figure III.9 (a) et (b) montre le tracé de l'équation de W_{S-H} pour les deux échantillons d'oxyde de fer anodisé dans des conditions de potentiel et de temps différentes. La pente de cette droite fournit la valeur de la déformation intrinsèque, tandis que l'intersection avec l'axe des y donne la taille moyenne des particules de nos échantillons d'oxyde de fer. L'origine de la déformation du réseau est principalement attribuée à l'expansion ou à la contraction du réseau dans les nanocristaux en raison du confinement de taille, car la disposition atomique est légèrement modifiée. La taille moyenne des particules D_{W-H} est de 10 nm pour l'échantillon anodisé à 20V et 12 nm pour l'échantillon anodisé 30V. La pente des deux tracés s'est avérée négative, ce qui indique la contraction des réseaux.

La déformation intrinsèque a été calculée, respectivement, comme suite :

$-1,62.10^{-3}$ et $-9,4.10^{-4}$ pour l'échantillon 1 et 2 d'oxyde de fer.

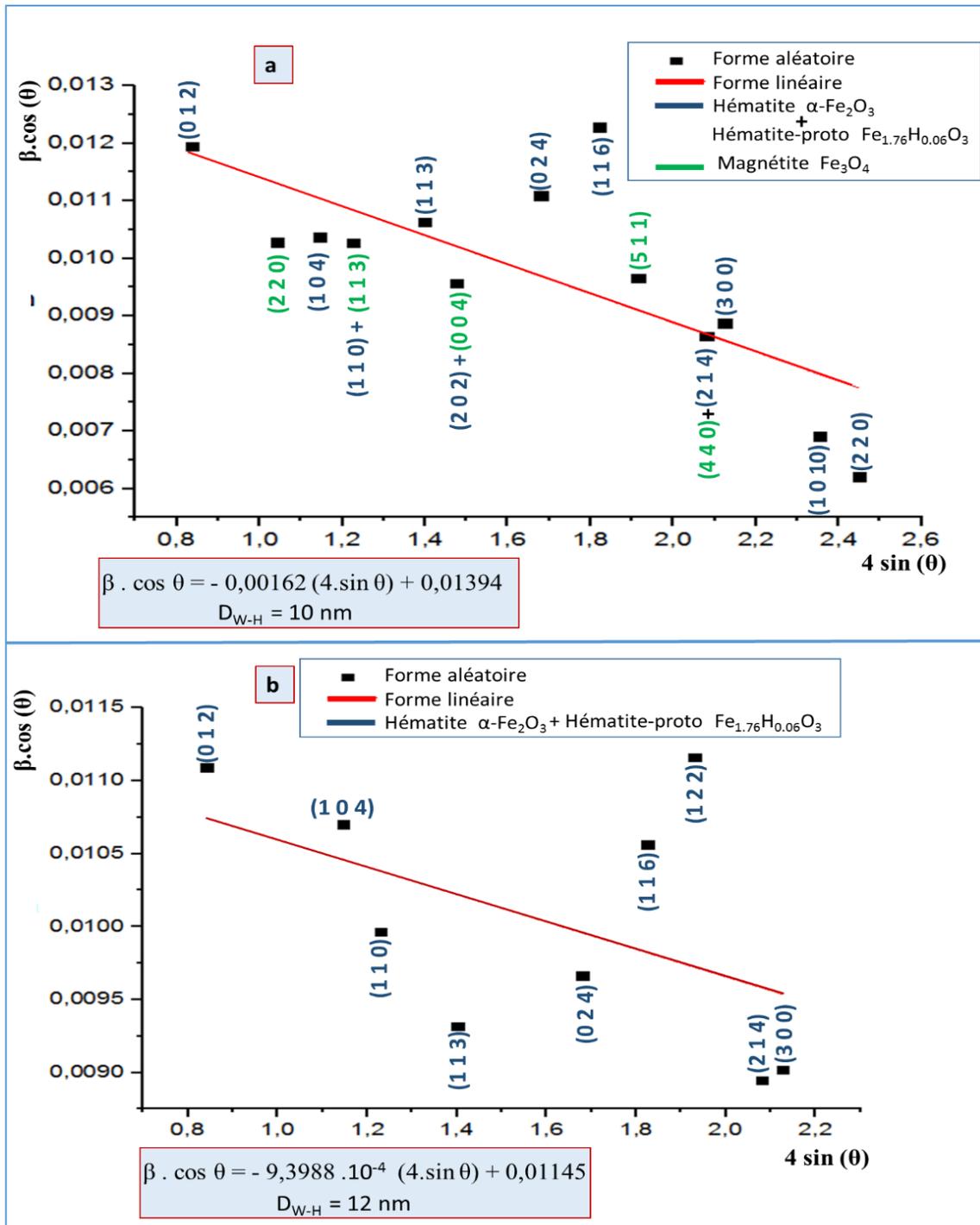


Figure III.9: Le tracé de l'équation de W_{S-H} pour les nanoparticules d'oxyde de fer pour a) l'échantillon 1 (20 V, 60 min) et b) l'échantillon 2 (30 V, 30 min) .

Selon le modèle de Williamson-Hall, la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du potentiel.

✓ Résultats de Highscore

Les résultats suivants obtenus à l'aide du programme Highscore pour les deux échantillons d'oxyde de fer sont représentés dans la figure III.10 (a) et (b).

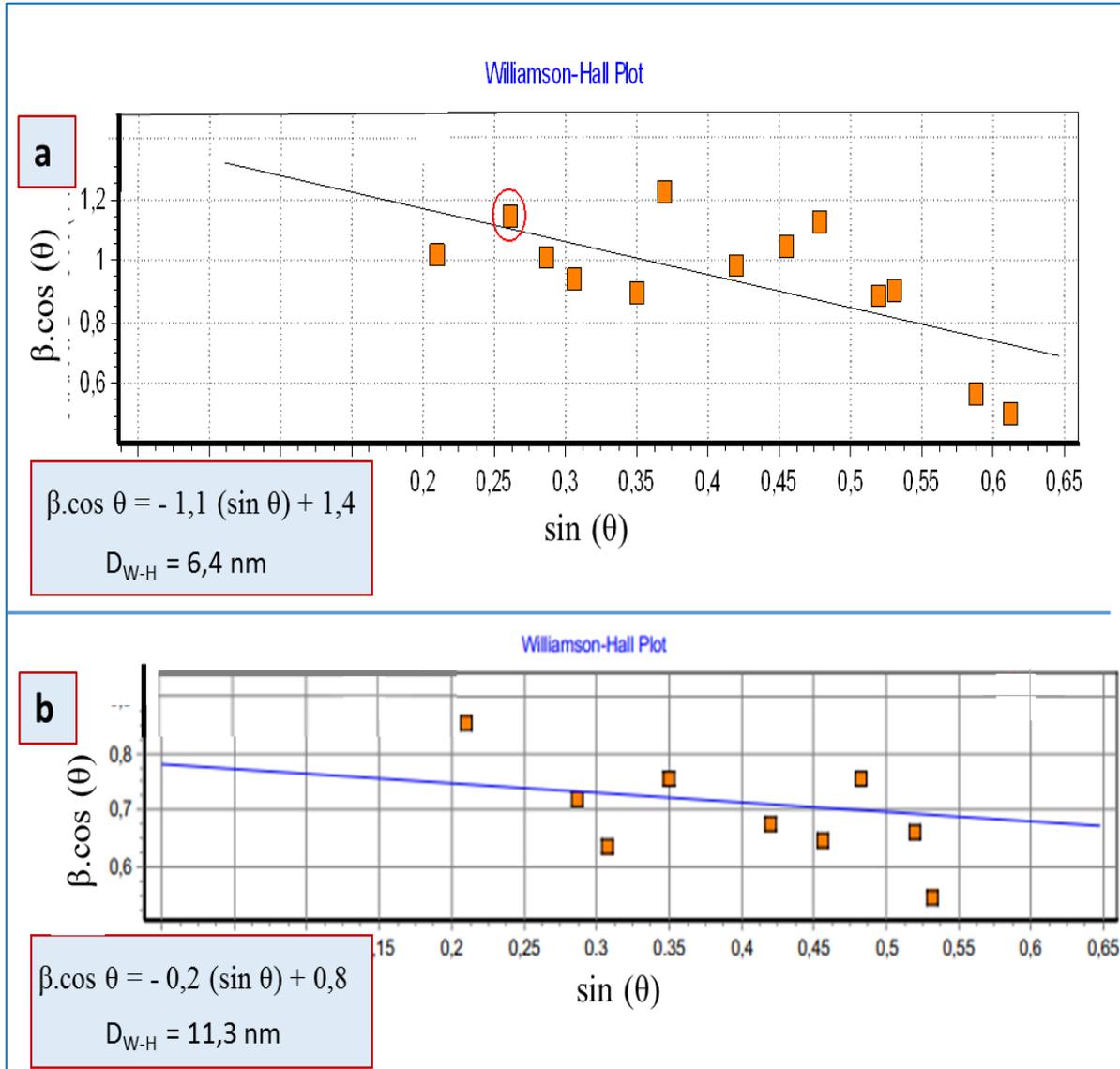


Figure III.10 : Le graphique expérimental de MDU pour les nanoparticules d'oxyde de fer
 a) pour l'échantillon 1 , b) pour l'échantillon 2.

III.4. 3 La comparaison des tailles de cristallite

Le tableau III.10 présente une comparaison de la taille des cristallites de nos échantillons par les deux modèles de Scherrer et le Williamson Hall.

| | D_S (nm) | D_{W-H} (nm) | $D_{W-H(exp)}$ (nm) |
|---------------------------------------------|------------|----------------|---------------------|
| La feuille de Fer anodisée à 60 min et 20 V | 13,3 | 10 | 6,4 |
| La feuille de Fer anodisée à 30 min et 30 V | 13,5 | 12 | 11,3 |

Tableau III.10 : Les tailles de cristallite obtenues à partir de l'équation de Scherrer et de l'analyse Williamson-Hall.

Les résultats ont montré que les tailles de cristallite calculées à partir de l'équation de Scherrer et de l'analyse Williamson-Hall à partir de la DRX est cohérente dans l'échantillon 2.

Les résultats ont montré que la taille des cristallites calculées par les deux modèles augmente avec l'augmentation du potentiel imposé et diminution du temps.

III.5 Caractérisation par spectroscopie FT-IR:

Afin de s'assurer de l'aboutissement du processus d'anodisation électrochimique, nous avons procédé à la caractérisation d'oxyde de fer synthétisé par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier. Le spectre FT-IR obtenu est représenté dans la figure II.11 (a) et (b). On révèle l'apparition des bandes à, 468, 536 cm^{-1} pour l'échantillon d'oxyde de fer anodisé à 20V pendant 30 min, ainsi des bandes à 560 et 680 cm^{-1} pour l'échantillon 2 d'oxyde de fer anodisé à 30V pendant 30 min. Ces bandes sont caractéristiques de la bande de vibration Fe-O [8] [9].

L'apparition d'une bande à 3675 cm^{-1} pour l'échantillon d'oxyde de fer anodisé à 20V pendant 60min, ainsi une bande à 3478 cm^{-1} anodisé à 30V pendant 60min. Ces bandes sont caractéristiques de la bande de vibration O-H due à l'hématite-proto $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$ dans les deux échantillons d'oxyde de fer 1 et 2, et ces résultats sont homogènes avec les résultats de DRX.

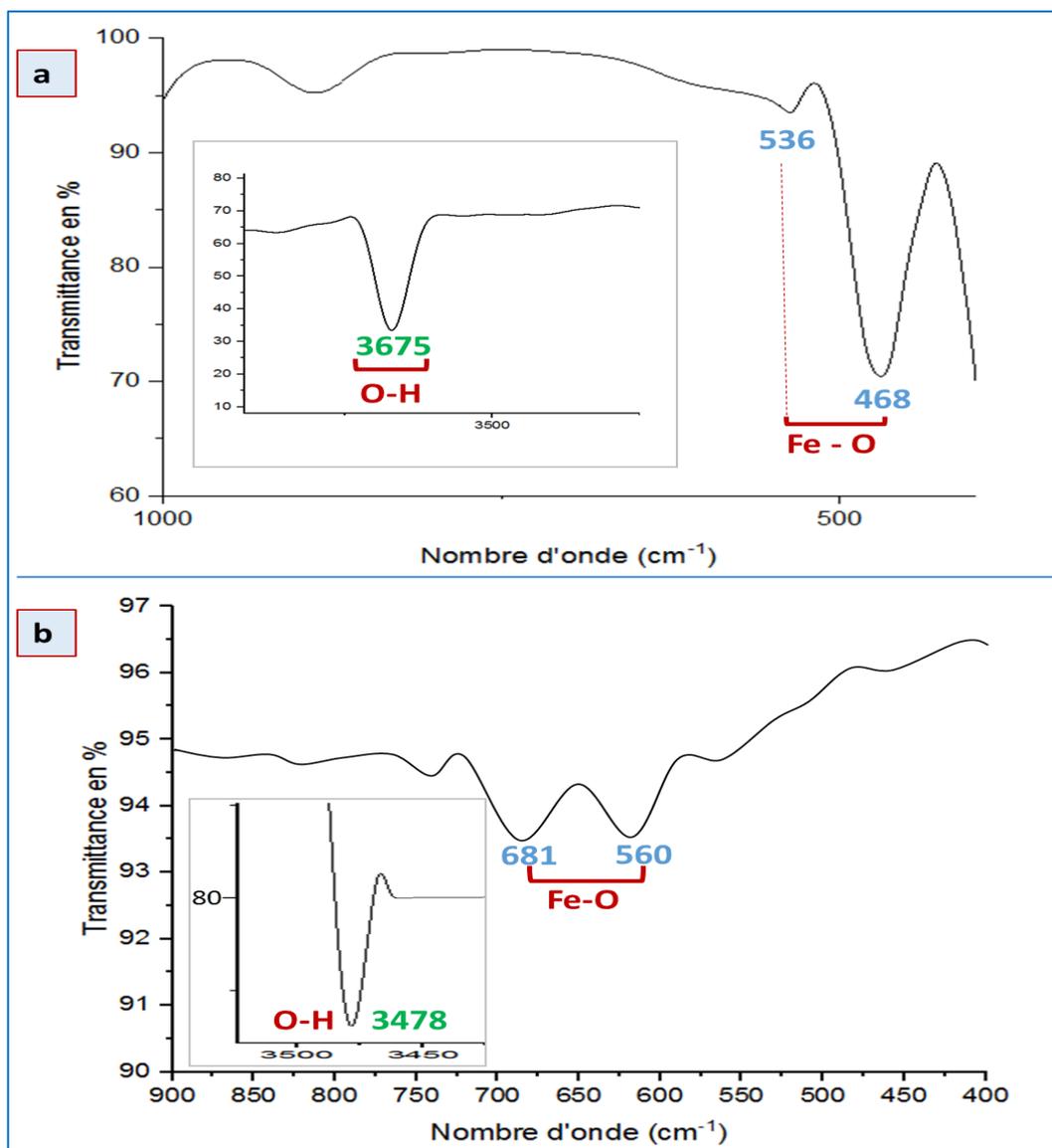


Figure III.11: Le Spectre FT-IR d'échantillon d'oxyde de fer, (a) dans 20V, 60min, (b) dans 30V, 30 min.

Références du chapitre III

- [1] TONG, Qingguo, et al. Semi-quantitative analysis of geological samples using laser plasma time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24.2: 228-231.
- [2] Calculated from ICSD using POWD-12++ Sadykov, V.A., Isupova, L.A., Tsybulya, S.V., Cherepanova, S.V., Litvak, G.S., Burgina, E.B., Kustova, G.N., Kolomiichuk, V.N., Ivanov, V.P., Paukshtis, E.A., Golovin, A.V., Avvakumov, E.G., *J. Solid State Chem.*, 123, 191, (1996).
- [3] Calculated from ICDD using POWD-12++ Mazzocchi, V.L., Parente, C.B.R., *J. Appl. Crystallogr.*, 31, 718, (1998).
- [4] Calculated from ICDD using POWD-12++, (1997) Finger, L.W., Hazen, R.M., *J. Appl. Phys.*, 51, 5362, (1980).
- [5] Sakurai, Shunsuke, et al. "First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)." *Journal of the American Chemical Society* 131.51 (2009): 18299-18303.
- [6] XIE, Keyu, et al. Fabrication of iron oxide nanotube arrays by electrochemical anodization. *Corrosion science*, 2014, 88: 66-75.
- [7] Momma, Koichi, and Fujio Izumi. "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis." *Journal of Applied Crystallography* 41.3 (2008): 653-658.
- [8] RUFUS, Alex; SREEJU, N.; PHILIP, Daizy. Synthesis of biogenic hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for antibacterial and nanofluid applications. *RSC advances*, 2016, 6.96: 94206-94217.
- [9] MAHMOUD, Zaid Hamid. The magnetic properties of alpha phase for iron oxide NPs that are prepared from its salt by novel photolysis methods. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2017, 9.8: 29-33.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés des échantillons d'oxyde de fer synthétisée par la méthode d'anodisation d'une feuille de fer au potentiel appliqué de 20 et 30 V. pour la préparation des solutions nous avons utilisé un électrolyte à base d'éthylène glycol à 50 ml, 0.18 g de fluorure d'ammonium NH_4F et 3% d'un volume d'eau distillé, pendant 60 et 30 min respectivement.

Nous avons caractérisé les échantillons d'oxyde de fer par les techniques d'analyse suivantes: la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la fluorescence des rayons X (FRX) pour l'étude des propriétés quantitative et l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour l'étude des propriétés qualitative.

Les propriétés quantitatives montrent que les échantillons d'oxyde de fer élaborés ont une grande pureté de l'élément de fer qui atteint 99.4 en pourcentage massique.

En ce qui concerne les résultats de la diffraction des rayons X des échantillons d'oxyde de fer anodisés dans les conditions de 20 V et 60 min, montrent l'apparition de deux phases d'hématite (l'hématite pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et l'hématite-proto $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$) et une phase de la magnétite Fe_3O_4 . L'anodisation dans les conditions de 30 v et 30 min présente uniquement les phases d'hématite (l'hématite pure et l'hématite-proto), où il y a un équilibre entre la formation et la dissolution d'oxyde de fer dans les réactions d'anodisation électrochimique. Les résultats ont, également, montré que la taille moyenne des cristallites diminue avec l'augmentation du potentiel d'anodisation.

La caractérisation qualitative due à la FT-IR a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques de l'oxyde de fer qui sont probablement causés par la vibration de déformation de la liaison Fe-O cristallins dans l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et la liaison O-H cristallins dans l'hématite proto $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$.

Résumé :

L'oxyde de fer synthétisé à base des substrats de fer par la méthode d'anodisation électrochimique à deux électrodes est le but de ce travail. De plus, on a suivi l'effet de potentiel et du temps sur le processus d'anodisation et la structure de l'oxyde de fer formé. L'objectif est d'obtenir d'oxyde de fer sous la structure de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui est un bon semi-conducteur dans les applications photocatalytiques.

Avant l'anodisation, on nettoie les substrats de fer à l'aide d'un bain à ultrasons, en utilisant l'acétone et l'éthanol. On prépare la solution chimique constituée du fluorure d'ammonium, de l'éthylène glycol et 3% du volume d'eau distillée, se fait à température ambiante, dans des conditions de 20 volts et de temps d'anodisation 60 minutes. Nous répétons le même processus avec un autre substrat de fer dans les conditions de 30 volts pendant 30 minutes. Ensuite, pour la calcination les deux échantillons mettent dans le four à 450°C pendant 1h et 30 min.

Les résultats de la spectroscopie aux rayons X (FRX) montrent que les échantillons d'oxyde de fer élaborés ont une grande pureté de l'élément de fer. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont montré les phases et la structure de l'oxyde de fer formé après anodisation, de sorte que: des phases d'hématite (hématite pur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la première hématite $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$) et la phase magnétite Fe_3O_4 sont apparues, L'augmentation de la tension à 30 volts a conduit à la disparition de la phase magnétite et à l'émergence d'hématite pure dans une plus grande proportion. Les calculs de la taille moyenne des cristallites par les méthodes de Scherrer et Williamson-Hall ont montré qu'il existe une relation proportionnelle entre la taille moyenne et l'augmentation du potentiel. Les résultats de l'analyse par transformée de Fourier infrarouge (FT-IR) des deux échantillons indiquent l'émergence de liaisons Fe-O et O-H associées respectivement à l'hématite pure et à l'hématite élémentaire.

Les mots clés : Anodisation électrochimique, Oxyde de fer, Hématite.

Abstract:

The synthesis of ironoxidebased on ironsubstrates by the two-electrodeelectrochemical anodizationmethodis the aim of thiswork. In addition, weprove the effect of potential and time on theanodizationprocess and the structure of the ironoxideformed. The main objective is to obtain ironoxideunder the structure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematitewhichis a good semiconductor in photocatalytic applications.

Beforeanodizing, the ironsubstrates are cleanedusing an ultrasonic bath, usingacetone andethanol. Preparing the chemical solution consisting of ammonium fluoride, ethylene glycol and 3% of the volume of distilled water, isdone at room temperature, under conditions of 20 volts andanodization time 60 minutes. Werepeat the sameprocesswithanotherironsubstrate under the conditions of 30 volts for 30 minutes. Then, for calcination, the twosamples are placed in theoven at 450 ° C for 1 h and 30 min.

The results of X-ray spectroscopy (XRF) X show that the samples of ironoxideproduced have ahigh purity of the element iron. The results of X-ray diffraction (XRD) showed the phases and thestructure of the ironoxideformedafteranodization, sothat: Hematite phases (pure hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and the first hematite $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$) and magnetite phase Fe_3O_4 appeared, The increase in voltage to30 volts led to the disappearance of the magnetite phase and the emergence of pure hematite in a greater proportion. Calculations of the averagecrystallite size by the methods of Scherrer andWilliamson-Hall have been shownthatthereis a proportionalrelationshipbetween the averagesize and the increase in potential. The results of the infrared Fourier transform (FT-IR) analysis ofthe twosamplesindicate the emergence of Fe-O and O-H bonds associatedrespectivelywith purehematite and elementalthematite.

Key words : Electrochemicalanodization, Ironoxide, Hematite.

ملخص:

لتوليف اكسيد الحديد انطلقا من شريحة الحديد نستعمل طريقة الأكسدة الكهروكيميائية ذات قطبين، ودراسة تأثير كل من الجهد والوقت على عملية الأكسدة وبنية اكسيد الحديد المتشكل. الهدف من هذه العملية هو الحصول على اكسيد الحديد في بنية الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، والذي يعتبر من بين انصاف النواقل الأكثر استجابة لمعايير التطبيقات التحفيزية الضوئية.

قبل غمر شريحتي الحديد داخل المحلول والقيام بعملية الأكسدة، قمنا بتنظيفها باستعمال حمام الموجات فوق الصوتية والاستعانة بمنظفات الاسيتون والايثانول. نحضر المحلول الكيميائي باستعمال فلوريد الأمونيوم إيثيلينغليكول والماء المقطر الذي يشكل نسبة 3% من حجم المحلول. العملية تتم في درجة حرارة الغرفة في ظروف 20 فولت من الجهد و60 دقيقة من زمن الأنودة. نعيد نفس العملية مع شريحة الحديد الأخرى في ظل ظروف 30 فولت لمدة 30 دقيقة. توضع العينتين بعد ذلك في الفرن في درجة حرارة 450 °C لمدة ساعة ونصف كاملة وتسمى هذه العملية بالتكليس.

تظهر نتائج مطياف الأشعة السينية X (XRF) أن عيني اكسيد الحديد الناتجة في 20 و30 فولت، لها درجة نقاء عالية من عنصر الحديد. كما أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) اطوار وبنية اكسيد الحديد المتشكل بعد الأكسدة بحيث: ظهرت أطوار الهيماتيت (الهيماتيت النقي $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و الهيماتيت الهيدروجيني $\text{Fe}_{1.76}\text{H}_{0.06}\text{O}_3$)، الى جانب ظهور طور المغننتيت Fe_3O_4 في شروط 20 فولت، في المقابل أدت زيادة الجهد الى 30 فولت و انقاص فترة عملية الأكسدة الى 30 دقيقة أدى الى اختفاء طور المغننتيت و ظهور الهيماتيت النقي بنسبة أكبر. حساب متوسط حجم البلورات في بنية أكسيد الحديد بطريقتي شيررويلامسان-هال أظهر وجود علاقة طردية بين متوسط الحجم والزيادة الجهد. أشارت نتائج مطياف فوربييه تحويل الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للعينتين ظهور رابطتي Fe-O و O-H المرتبطة بكل من الهيماتيت النقي والهيماتيت الهيدروجيني على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة الكهروكيميائية، أكسيد الحديد، الهيماتيت.