

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N d'ordre :

Série :.....

THESE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT LMD

Spécialité : PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET APPLICATIONS

THEME :

**Etude et élaboration de matériaux
nanométriques de types: Fe_2O_3 , $Fe_2O_3 - carbone$**

Par : ZINE Abderaouf

Soutenu le : 20 / 02 / 2023

Devant le jury :

Z. OUILI	Prof	Université Frères Mentouri-Constantine 1	Président
D. HAMANA	Prof	Université Frères Mentouri-Constantine 1	Rapporteur
N. ATTAF	Prof	Université Frères Mentouri-Constantine 1	Examineur
S. ACHOUR	Prof	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine	Examineur
L. CHETIBI	Prof	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Je souhaiterais prendre le temps d'adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse, le fruit de longues années d'études au sein du laboratoire de Transformation de phases de l'université des frères Mentouri - Constantine¹.

Je commencerais par remercier Dieu qui m'a toujours guidé, c'est grâce à lui que je suis arrivé là où je n'aurais jamais imaginé être.

Je remercie mon Directeur de thèse le Professeur Djamel Hamana qui a dirigé cette thèse de Doctorat, pour l'aide qu'il m'a apportée dans la rédaction de la thèse et la résolution des problèmes scientifiques rencontrés et son soutien inestimable tout le long de ce «long» chemin.

Je remercie également Prof. Slimane Achour, mon guide durant toute cette formation doctorale et pour l'environnement et l'esprit positif qu'il a instauré au niveau du laboratoire, qui m'ont permis de travailler sans stress. mes remerciements au Professeur Ouili Zeineddine, Doyen de la faculté des sciences exactes pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury. Un très grand merci au Professeur Nadir Attaf pour avoir accepté d'examiner ce travail. Je voudrais exprimer ma gratitude au Dr. Nouari Kebaili, maître de conférence qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, à l'université de Paris-Saclay en France et qui m'a fourni toutes les ressources nécessaires à la première partie de cette thèse. Mes sincères remerciements vont également au département DISAT qui a mis à ma disposition le matériel afin que je fasse la deuxième partie de mon travail. Je remercie infiniment Prof. Loubna Chetibi de l'ENP Constantine, de me suivre le long de ce travail de thèse depuis ma première inscription ainsi pour avoir accepté d'examiner cette thèse. A mes collègues : Imed eddine ZOUID, Seid KOUDIA et Nadjeh SOBTI pour leur soutien permanent. Je terminerais ces remerciements par mes soutiens les plus importants : ma mère Zohira, mon père Abdelhamid Allah Yarahmou, aucun mot ne pourrait être suffisant pour exprimer ce que vous représentez pour moi ; votre présence à chaque instant de ma vie, m'a toujours encourager à aller de l'avant.

Maman, papa, j'espère du plus profond de mon cœur que je vous ai rendu fiers et que je continuerai à le faire. Abdelhak, Halima, Abdelatif, Kaltoum et le petit Abderrahim mes frères et soeurs, merci d'être là. à mon petit 'Firas' et ma femme Imene ; ma petite famille qui est mon centre d'inspiration et de motivation, et qui a dû subir mes sauts d'humeur, mes

moments de colères et de stress. Je suis heureux que vous soyez tous là, car vous avez fait de moi une meilleure personne.

Merci à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer lors de ce long voyage et qui n'ont pas été citées.

A la mémoire de mon père

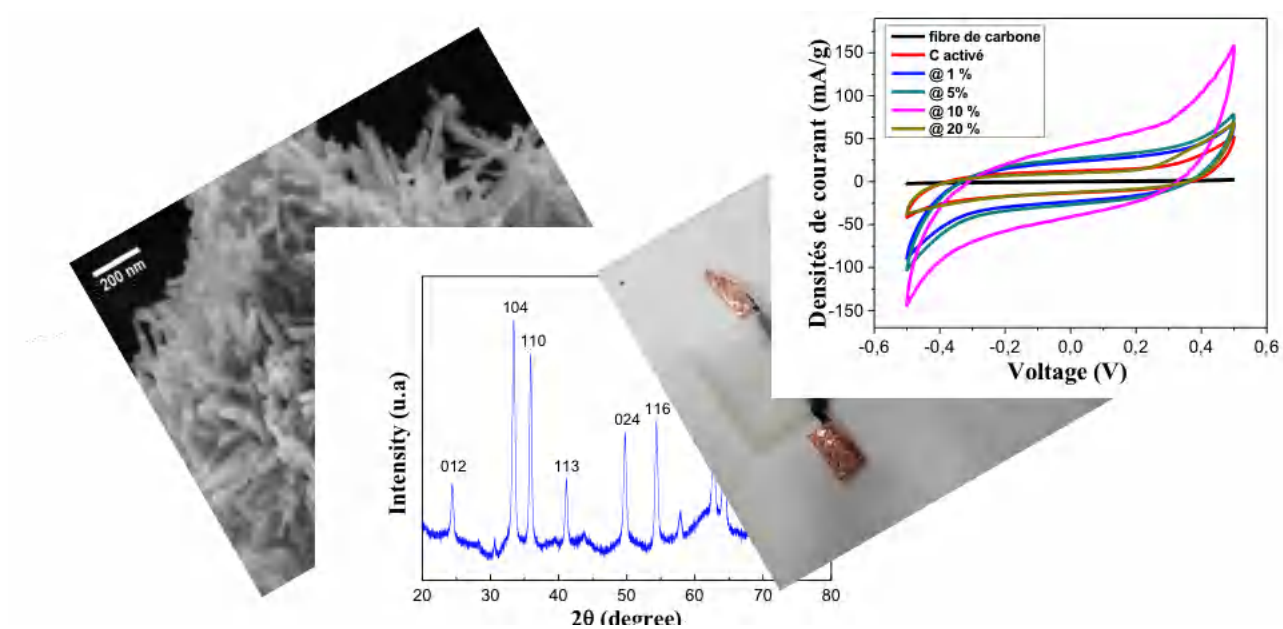


Table des matières

Légendes des figures	7
Légendes des tableaux	8
REMERCIEMENTS	8
INTRODUCTION GÉNÉRALE	8
1 ETAT DE L'ART	12
1.1 Généralités sur les nanomatériaux	12
1.2 Classification des nanomatériaux	14
1.3 Description des principales phases d'hydroxydes et oxydes de fer	16
1.3.1 Les hydroxydes de fer	16
1.3.2 L'oxyde de fer : phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	17
1.4 Méthodes de synthèses des nanomatériaux	18
1.4.1 Système Reflex : Rot à Vap	18
1.4.2 Méthode Hydrothermale	19
1.5 Technologies des supercondensateurs	19
1.5.1 Principe et champ d'application des supercondensateurs	20
1.5.2 Les constituants d'un supercondensateur	22
1.5.3 Catégories des supercondensateurs	26
2 ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOSTRUCTURES PRÉPARÉES	29

2.1	Hydroxydes (oxydes) de fer et leur hybridation synthétiques	29
2.1.1	Méthode de synthèse des hydroxydes/oxydes de fer	29
2.1.2	Intérêt synthèse verte	31
2.1.3	Influence des paramètres de synthèse sur l'hydroxydes (oxydes) de fer	33
2.1.4	Transformation de phases lors de la synthèse de l'hématite	34
2.1.5	Synthèse hydrothermale du matériau composite rGO- Fe_2O_3	37
2.2	Techniques de Caractérisations et démarches expérimentales	40
2.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	40
2.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB)	41
2.2.3	Microscope électronique en transmission (MET)	43
2.2.4	La spectroscopie Raman	43
2.2.5	Spectroscopie d'absorption UV-visible	45
2.2.6	Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)	46
2.2.7	Mesure de la surface spécifique (BET)	47
2.2.8	Analyse thermogravimétrique ATG	48
2.3	Supercondensateurs : Préparation des électrodes et électrolytes	49
2.3.1	Configuration symétrique planaire : AC/ Fe_2O_3	49
2.3.2	Configuration symétrique en forme de fibres : AC/ Fe_2O_3	50
2.3.3	Configuration symétrique de type rGO/ Fe_2O_3	51
3	RESULTATS ET DISCUSSIONS	54
3.1	Caractérisations des phases intermédiaires de type hydroxydes de fer	54
3.1.1	Microscope électronique à balayage MEB	54
3.1.2	Diffraction des rayons X : DRX	56
3.1.3	Spectroscopie Raman	57
3.1.4	Spectroscopie infrarouge FT-IR	59
3.1.5	Spectrométrie photoélectronique X XPS	60
3.1.6	Analyse thermogravimétrique ATG	63
3.1.7	Mesure de la surface spécifique	64
3.1.8	Analyseur de gaz résiduels RGA	66
3.2	Caractérisations des nanoparticules d'oxyde de fer de type hématite $\alpha-Fe_2O_3$	68
3.2.1	Microscope électronique à balayage MEB	68

3.2.2	Diffraction des rayons X DRX	70
3.2.3	Spectroscopie Raman	71
3.2.4	Spectroscopie Infrarouge FTIR	72
3.2.5	Spectrométrie Photoélectronique X XPS	72
3.2.6	Microscope électronique en transmission MET	75
3.2.7	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	77
3.3	Effet de la concentration de surfactant OLE	79
3.4	Etude et proposition d'un mécanisme de formation d'oxyde de fer	80
3.5	Combinaison Fe_2O_3 -Carbone : Nouveau composite rGO/ Fe_2O_3	82
3.5.1	Microscope électronique à balayage MEB	82
3.5.2	Diffraction des rayons X DRX	83
3.5.3	Spectroscopie Raman	83
3.6	Caractérisations électrochimiques des dispositifs fabriqués	85
3.6.1	Configuration 1 : AC@ Fe_2O_3	85
3.6.2	Configuration 2 : AC@ Fe_2O_3 sur des fibres de carbone	87
3.6.3	Configuration 3 : rGO@ Fe_2O_3	91
CONCLUSION GÉNÉRALE		96
BIBLIOGRAPHIE		98

Table des figures

1.1	Échelle nanométrique (NANOMONDE) par rapport à d'autres objets	13
1.2	Rapport entre le nombre d'atome de surface et la taille de la particule	14
1.3	Schéma représentant la catégorisation des nanomatériaux par dimensionnalité.	15
1.4	Structure cristalline et données cristallographiques de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. . .	18
1.5	Diagramme de Ragone	20
1.6	Principe de fonctionnement d'un condensateur électrochimique	22
1.7	Image microscopique d'une structure de carbone actif (porosité de type cylindrique)	24
1.8	Représentation schématique des matériaux hybrides à base de carbone de type : Oxyde de graphène(GO)/allotrope de carbone (A), (GO)/molécule organique, (C) (GO) organisme vivant (B) et (GO) nanoparticule (D)	25
1.9	Représentation schématique des types de supercondensateurs : a) type à double couches EDLC, b) type pseudo-condensateur et c) type hybride	28
2.1	Schéma représentant les différentes étapes pendant la synthèse de Fe_2O_3 NPs utilisant l'extrait des feuilles d'olivier.	31
2.2	Images de l'huile et des feuilles d'olivier	32
2.3	Analyse HPLC : Composants majoritaires de l'extrait de feuilles d'olivier . . .	32
2.4	Montage expérimentale : système reflux utilisé (rot à vapeur)	34
2.5	Image illustrant les différentes couleurs de quelques types d'oxyde de Fer . . .	35
2.6	Image photographique des poudres d'hydroxydes de fer synthétisés en fonction de la concentration d'OLE.	36

2.7	Réprésentation schématique du protocole expérimentale utilisé pour la fabrication du composite rGO/ Fe_2O_3	39
2.8	Schéma du principe de la diffraction des rayons X : Loi de Bragg.	41
2.9	Particules émises lors de l'interaction électron-matière.	42
2.10	Principe quantique de la diffusion Raman.	44
2.11	Schéma de principe de la photoémission par la spectroscopie XPS.	47
2.12	Image photographique des dispositifs fabriqués avec AC/ Fe_2O_3 sur Ti. . . .	50
2.13	Image photographique des électrodes fabriquées du composite AC/ Fe_2O_3 sur des fibres de carbone.	51
2.14	Représentation de la configuration asymétrique à trois électrodes utilisée pour l'analyse de composite rGO/ Fe_2O_3	52
2.15	Image photographique des électrodes de carbone en verre utilisés pour performer les tests électrochimique du composite rGO/ Fe_2O_3	53
3.1	Les images MEB (a-c) et leurs spectres EXD correspondants (d-f) des sous produits S20, S30 et S40 respectivement.	55
3.2	Spectres DRX des sous produits obtenus : protohématite *, goethite ‡ et Ferroxhyte ◇ correspondants aux fiches JCPDS N. 96-900-2163, JCPDS N. 96-101-1088 et JCPDS N. 96-100-8763 respectivement.	57
3.3	Spectres Raman en superposition des poudres obtenues S20, S30 et S40. . . .	58
3.4	Spectres infrarouge FT-IR des sous produits préparés S20, S30 et S40. . . .	60
3.5	Spectres XPS globaux des trois sous produits sans traitement thermique. . .	61
3.6	Spectres Fe2p des trois sous produits préparés	61
3.7	Spectres O1s des trois produits préparés : a-S20, b-S30 et c-S40.	62
3.8	Les thermogrammes en superposition (a) des produits d'hydroxyde de fer obtenus S20 (b), S30 (c) et S40 (d) respectivement.	63
3.9	Les isothermes adsorption/désorption a-c récoltés par l'analyse des trois produits a-S20, b-S30 et c-S40 respectivement.	65
3.10	Pression en Torr des espèces chimiques détectés en fonction de leur masses atomiques des sous-produit d'hydroxyde de fer.	66
3.11	Pression en Torr des espèces chimiques détectés en fonction de leur masses atomiques pendant l'analyse par RGA des sous-produit d'oxyde de fer. . . .	67

3.12 Les images MEB accordées aux spectre EDX des poudres calcinées obtenu après le traitement thermique des sous-produits S20, S30 et S40	69
3.13 Spectres DRX des trois poudres d'oxydes de fer Fe_2O_3	70
3.14 Spectres Raman des trois poudres d'oxyde de fer de type hématite.	71
3.15 Spectres Infrarouge des trois poudres d'oxyde de fer préparés de type hématite.	72
3.16 Survey XPS des trois poudres calcinés à 400°C pendant 1h	73
3.17 Spectre Fe2p des trois poudres de NPs d'oxyde de fer obtenues traitées à 400°C pendant 1h.	74
3.18 Spectres O1s des trois poudres d'hématites traités à 400°C pendant 1h	74
3.19 Image par microscope électronique en transmission à faible grossissement des NPs d'oxyde de fer	75
3.20 Image STEM-HAADF des NPS d'oxyde de fer	76
3.21 Spectre EELS et cartographes individuels de fer, carbone et oxygène de la zone sondée.	76
3.22 Spectres de transmittance des trois poudres de l'hématite traités à 400°C pendant 1h.	77
3.23 Diagramme de Tauc de la poudre (30ml) d'oxyde de fer traité à 400°C pendant 1h.	78
3.24 Illustration schématique pour le processus de formation des nanoparticules de Fe_2O_3	81
3.25 Images par microscope électronique à balayage de la composite rGO/ Fe_2O_3 et leur spectre EDX associé.	82
3.26 Spectre DRX du matériau hybride rGO/ Fe_2O_3 "JCPDS 89-2810".	83
3.27 Spectres Raman de : dadabase (bleu), de l'hématite Fe_2O_3 (rouge) et du composite rGO/ Fe_2O_3 en question (noir).	84
3.28 Courbes CV (Courants-Tensions) de AC@ Fe_2O_3 déposé sur Ti à des différentes vitesses de balayages (fig en haut) et CV entre AC et AC@10% Fe_2O_3 à 5mV/s (fig en bas).	85
3.29 Comparaison des calculs de la capacité spécifique de carbone activé et de composite AC@ Fe_2O_3	86

3.30	Courbes CV (Courant-Tension) à 5 mV/s de balayage pour différentes proportions de Fe_2O_3	88
3.31	Courbes de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage en variant la proportion de Fe_2O_3 ajoutée.	89
3.32	Capacité spécifique à différentes concentrations de Fe_2O_3	90
3.33	Cycles charge et décharge à trois différents courants pour le dispositif de AC@10% Fe_2O_3	90
3.34	Comparaison des cycles IV entre Fe_2O_3 (graphe rouge) et rGO@ Fe_2O_3 (graphe bleu)	92
3.35	Comparaison de la capacité spécifique entre Fe_2O_3 (graphe noir) et rGO@ Fe_2O_3 (graphe rouge)	92
3.36	Estimation de charge stockée par les phénomènes de (rouge) de diffusion contrôlé et (bleu) capacitive contrôlé de Fe_2O_3 (a) et de rGO@ Fe_2O_3 (b) . .	94

Liste des tableaux

2.1	Conditions d'élaboration des sous-produits d'hydroxyde de fer via le système réflex.	35
2.2	Récapitulatif des étapes de la Co-synthèse de rGO/Fe_2O_3	38
3.1	Pourcentages atomique de Fe, C et O collectés par EDX des produits S20, S30 et S40.	56
3.2	Les énergies de liaison des courbes Fe2p et O1s (en eV) des sous produits d'hydroxyde de fer.	63
3.3	Valeurs collectés par EDX des proportions de : Fe, C, et O des NPs d'oxyde de fer.	69
3.4	Les énergies de liaison des courbes Fe2p et O1s (en eV) des NPs d'oxyde de fer	75
3.5	Les charges estimées de Fe_2O_3 et rGO/Fe_2O_3 des phénomènes capacitif et de diffusion à des différentes vitesses de balayages	95

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'essor des objets à l'échelle nanométriques est en développement continu. Le choix de la matrice organique et/ou inorganique sont des axes fondamentaux afin d'atteindre les performances ciblées. Aujourd'hui, les nanomatériaux innovants sont la cible de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés dimensionnelles remarquables et de leurs comportements spécifiques qui diffèrent significativement de ceux observés à l'échelle micro ou macroscopique. L'utilisation de la biosynthèse est un défi majeur en raison d'un énorme intérêt écologique en prévenant ainsi la pollution de l'environnement (chimie verte) et en réduisant significativement les déchets. Parties végétales, bactéries, levures, feuilles d'arbres sont des structures employées comme ressources vertes disponibles pour la préparation de particules nanostructurées [1,2]. Les plantes sont sélectionnées comme candidat approprié pour fabriquer des nanoparticules avec une approche peu coûteuse et efficace [3].

Il est largement admis qu'une partie assez importante de l'histoire de l'humanité est influencée par la disponibilité des métaux, sous leur forme d'origine, tels que le fer, le cuivre, l'or ou l'argent ... etc, ils sont étudiés et largement utilisés par et pour l'humanité dans de divers secteurs. La formation des nanoparticules d'oxydes de Fe via des espèces métalliques est d'une importance notable dans différents domaines. Divers précurseurs et méthodes physiques sont utilisés pour synthétiser des nanoparticules de Fe de tailles et de morphologies spécifiques. Les méthodes les plus couramment appliquées pour la fabrication de nanoparticules de Fe comprennent la synthèse hydrothermale, la méthode sol-gel, la précipitation, etc., comme il a été abordé par Ali et Al. [6].

L'assemblage de molécules et d'atomes pour former des nanoparticules par une approche ascendante est la synthèse verte utilisée par les chercheurs. La seule exigence est l'existence de polyphénols qui peuvent être trouvés dans les ressources naturelles bio-renouvelables telles que le thé, les protéines, les vitamines... etc. [4,5]. Ainsi, les composants d'extraction sont biodégradables et non toxiques [7], du thé vert [8,9] et des feuilles des plantes [10]. Du cation à l'oxyde, l'hydroxylation des solutions aqueuses est l'étape permettant la réaction de condensation qui dépend essentiellement de l'état d'oxydation, de la taille et du pH du milieu.

Fe, peu coûteux et facile à obtenir, est l'élément le plus abondant en masse. De plus, les oxydes de Fe et les sels de Fe présentent une faible toxicité, ce qui rend leur utilisation du-

nable dans la synthèse de nanoparticules. Il existe seize types connus d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de Fe. Les oxydes de Fe les plus connus sont l'hématite $\alpha - Fe_2O_3$, la magnérite ($\gamma - Fe_2O_3$) et la magnétite (Fe_3O_4). Les hydroxydes et oxy-hydroxydes de Fe existent également sous diverses formes dont les plus importantes sont la goethite $\alpha - FeOOH$, le Ferrihydrite $\delta - FeOOH$ et le Lépido-crocoïte $\gamma - FeOOH$. Ferrihydrite -FeOOH, dont la structure est controversée [3]. La transformation de phase de la goethite en hématite a lieu en libérant H^+ du réseau et en formant la molécule H_2O [11]. Cette protohématite (appelée aussi hydrohématite) a été étudiée dans divers travaux [12,13]. Ils peuvent différer de par leur teneur en OH où l'hydrohématite à un degré de substitution OH moindre que la protohématite.

L'hématite $\alpha - Fe_2O_3$ est souvent un candidat particulier dans plusieurs applications notamment dans les batteries, les catalyseurs, et la décomposition de l'eau par exemple. La mise en œuvre d'une nouvelle stratégie de valorisation, centrée sur le développement d'électrodes à base de carbone présentant des défauts structuraux et combinant des nanostructures d'oxyde de fer. Les motivations reposent sur les nombreux avantages de ce type d'oxydes et son fort potentiel applicatif.

Ce type d'oxyde de fer est connu par nombreux atouts, cela devrait nous permettre d'avoir un meilleur rendement en ce qui concerne le transport des porteurs par la combinaison de deux mécanismes et servir ainsi à minimiser l'effet de la faible conductivité électronique (critère de transfert technologique).

Le thème de cette thèse porte sur l'étude et la fabrication d'oxydes et hydroxydes de fer via une méthode de synthèse chimique verte et leur combinaison avec des matériaux carbonés (hybridation) afin de les utiliser en tant que matériau d'électrode pour fabriquer des dispositifs de stockage de l'énergie « les supercondensateurs ». Afin d'y répondre, nous avons divisé le travail de cette thèse en deux grandes parties :

(i). Nous nous sommes intéressés à suivre l'effet de la concentration de l'extrait de feuilles d'olivier (OLE). Pour se faire, le surfactant OLE est utilisé comme agent réducteur afin de fabriquer trois échantillons avec différentes quantités d'OLE ainsi nommés S20, S30 et S40 et le processus de synthèse est conçu en trois étapes de dissolution, complexation (hydroxylation) et décomposition. Nouvelles phases d'hydroxydes de fer sont observées en fonction de l'extrait d'OLE utilisée et de ce fait une transition de phase est remarquée. Cette étude nous a permis de formaliser et de proposer un mécanisme de synthèse d'hydroxydes et/ou d'oxyde

de fer.

(ii). Assemblage des cellules des supercondensateurs utilisant différents substrats et/ou avec différentes concentrations et puis l'évaluation des tests électrochimiques des électrodes hybrides carbone/oxyde de fer suivant les deux configurations à deux et) trois électrodes. Entre le mécanismes de synthèse et les mesures des performances pour l'application, il est évidemment nécessaires de bien caractériser les matériaux obtenus essentiellement par : diffraction de rayons X (XRD), Spectrométrie photoélectronique X (XPS), microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) et spectroscopies Raman et Infrarouge.

Le premier chapitre de cette étude présente une mise au point bibliographique sur les matériaux nanométriques, les principales phase d'oxyde et hydroxydes de fer faisant l'objet de ces travaux suivi par une synthèse bibliographique sur les supercondensateurs (généralités, mode de fonctionnement et différents types).

Le deuxième chapitre repose sur les méthodes de synthèse d'oxyde et hydroxyde de fer et le procédé d'hybridation avec le carbone (carbone activé/oxyde de fer, oxyde de graphène/oxyde de fer). Ensuite, la préparation des électrodes et l'assemblage des cellules électrochimiques à tester.

Le troisième chapitre est consacré pour exprimer les résultats et leurs discussions. Ce chapitre est subdivisé en trois parties : discussion sur une analyse physico-chimique complète des différentes phases des oxydes de fer ciblés. Un mécanisme de synthèse naturel et fiable mis en jeu est formalisé et explicité. Etude des propriétés électrochimiques des dispositifs préparés.

Enfin, une conclusion générale qui résume les fondamentaux résultats et les perspectives de ce travail.

ETAT DE L'ART

1.1 Généralités sur les nanomatériaux

Nanoscience et nanotechnologie : opportunities and uncertainties ; se sont les deux concepts défini par la Royal Society et la Royal Academy of Engineering. Ils englobent l'ensemble des discipline scientifiques notamment : la chimie, la physique, technologie, science des matériaux, science de l'environnement. Les nanomatériaux ou les matériaux nanostructurés, qui revêtent une importance technologique croissante, sont des matériaux constitués par des objets élémentaires dont une des dimensions varie typiquement entre 1 et 100 nanomètre (figure 1.1). Les nouvelles technologies développés s'appuie sur l'innovation des nouveaux matériaux nanométrique de plus en plus, ayant de nouvelles propriétés. Ils peuvent etre des métaux, céramique, polymères, carbone ou autre.

En effet, il existe de nombreuses définitions de nanomatériaux co-existent aujourd'hui avec des particularités selon le monde industriel concerné. Un nanomatériau, au sens commun du term, est un matériau dont il comporte au moins une dimension à l'échelle nanométrique et donc possédant des propriétés particulières.

Des matériaux innovants sont ainsi la cible de la communauté scientifique, partout où cette propriété dimensionnelle remarquable confère à ces matériaux des comportements particuliers qui diffèrent significativement de ceux observés dans les domaines micro ou macroscopique. Grace à leurs propriétés physiques, chimiques ou biologiques nouvelles, l'utilisation des nanomatériaux dans les secteurs de la santé, de l'électronique, de la catalyse, etc est un enjeu à la fois dans le domaine de la recherche scientifique académique et dans le développement

des technologies. Les constituants de ces nanomatériaux peuvent se retrouver sous différentes formes : nanoparticules, fibres, tiges, nanotubes... etc.

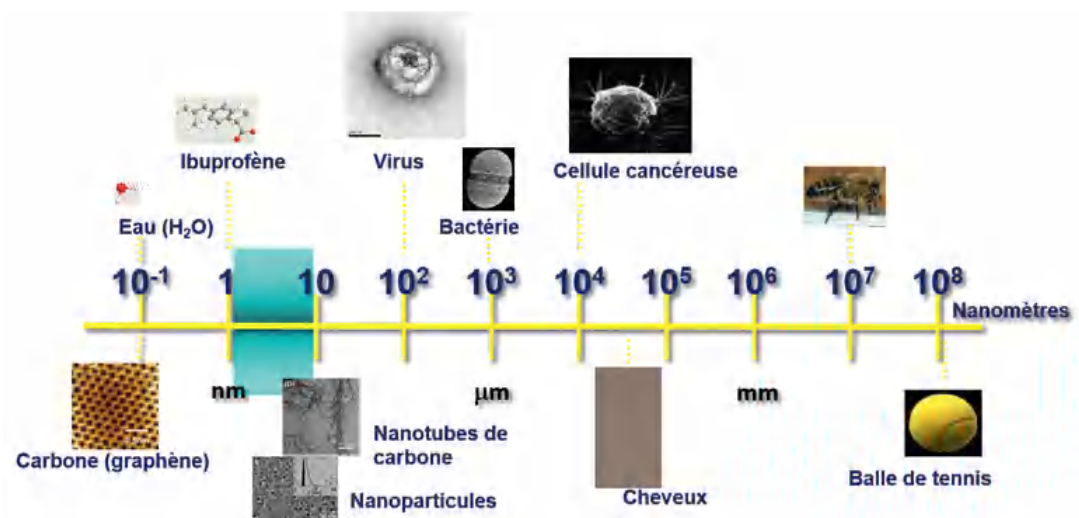


FIGURE 1.1 – Échelle nanométrique (NANOMONDE) par rapport à d'autres objets[14].

On peut les utiliser en tant que tel ou en vue de préparer de nouveaux matériaux ou de nouveaux complexes à partir de ces éléments devenant constitutifs.

A la base des axes forts de la nanoélectronique, nanophotonique, nanomagnétisme et nanochimie, la science à l'échelle nanométrique ouvrent de nouvelles voies à l'interdisciplinarité, de nouvelles instrumentations et métrologie.

Les matériaux de taille nanométrique seront des constituants du matériau des électrodes afin que les performances électrochimiques notamment la puissance spécifique [15], cela principalement en raison de la proportion des atomes de surface par rapport à ceux dans le volume comme décrit en figure 1.2.

Full-shell Clusters		Total Number of Atoms	Surface Atoms (%)
1 Shell		13	92
2 Shells		55	76
3 Shells		147	63
4 Shells		309	52
5 Shells		561	45
7 Shells		1415	35

FIGURE 1.2 – Rapport entre le nombre d'atome de surface et la taille de la particule .

[16]

1.2 Classification des nanomatériaux

En générale, la classification des nanomatériaux se fait principalement selon les deux caractéristiques : la morphologie et la structure. Les nanomatériaux sont des matériaux qui ont une dimension inférieure ou égale à 100 nm [17] . Une première classification des matériaux à l'échelle nano a été proposée en 1995 par Gleiter [18]. Une nouvelle proposition de classification des nanomatériaux a été introduite en 2008, se basant sur leur dimensionnalité : zéro dimension (0D), une dimension (1D), deux dimensions (2D) et trois dimensions (3D) [19]. On peut, dans ce cadre, citer par exemple une étude récente de L. Farzin [20] dans laquelle il a été mentionné que la classification par dimensionnalité n'est pas confinée à l'échelle nanométrique (<100 nm).

La figure 1.3 montre les différents types de nanomatériaux classés selon leur dimensionnalité.

- Matériau zéro dimensionnel (0D) : Il existe plusieurs matériaux, zéro dimension notam-

ment les nanoparticules, quantum dots (QDs) et les nanoclusters. Ces nanomatériaux mesurent généralement moins de 100 nm dans les trois dimensions.

- Matériau unidimensionnel (1D) : À la découverte des nanotubes de carbone en 1991 [21], les matériaux, comme les nanotubes, nanofils, nanorods ont été au premier plan de la nanotechnologie et de la recherche. Ils disposent d'une dimension de taille nanométrique.
- Matériau bidimensionnel (2D) : Après l'étude de l'exfoliation du graphène à partir du graphite [21], de nombreux travaux ont porté sur les matériaux à deux dimensions, on peut citer par exemple les nanoplaquettes, nanodisques, nanosheets, nanowalls, ils sont souvent formés par des techniques proches des techniques de fabrication des couches minces.
- Matériau tridimensionnel (3D) : Ces types de matériaux ont attiré l'attention des chercheurs à cause de leur surface plus élevée comme les nanofleurs ou nanoballs, toutes structures impliquées, dans un petit espace et participant à fournir des sites d'absorption.

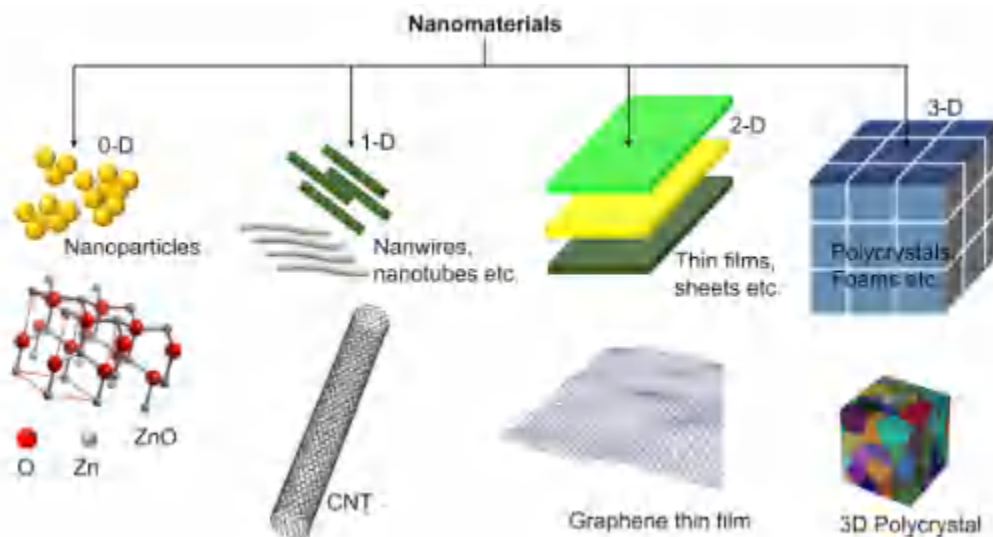


FIGURE 1.3 – Schéma représentant la catégorisation des nanomatériaux par dimensionnalité.

[22]

1.3 Description des principales phases d'hydroxydes et oxydes de fer

1.3.1 Les hydroxydes de fer

La formation des solides via des espèces métalliques revêt une importance remarquable dans différents domaines, notamment : la corrosion, la production des poudres via différentes méthodes de synthèse... etc.

Les hydroxydes ou oxyhydroxydes sont des composés chimique contenant des cations de fer ferreux ou ferrique (état d'oxydation divalent ou trivalent respectivement) associés a des groupes hydroxydes OH^- .

Du cation à L'oxyde, l'hydroxylation des solutions aqueuses est l'étape permettant la réaction de condensation qui dépend essentiellement de l'état d'oxydation, la taille et le pH du milieu. L'hydroxyde de fer, appelé aussi hydroxyde ferrique, est la phase monohydratée de l'oxohydroxyde de fer.

Suivant le mécanisme mis en jeu au cours de la réaction, olation ou oxolation, il est possible de définir la nature de complexe résultant : aquo-hydroxo ou oxo-hydroxo respectivement. L'addition de bases aux milieux de complexes cationiques, nous permet d'avoir des hydroxydes (cations du métal en liaison avec des groupes hydroxyles) qu'on voulait former et qui seront, souvent, des phases métastables. En prenant en compte les deux aspects qui interviennent ; la thermodynamique ainsi que la cinétique, les hydroxydes synthétisés se transforment et évoluent vers des hydroxydes plus stables.

Les oxohydroxydes ou oxyhydroxydes de fer se sont des hydroxydes de fer oxydés avec une formule chimique générale $\text{FeO}(\text{OH})$. L'oxyhydroxyde peut se retrouver sous forme hydratée $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et donc ce dernier peut etre decrit comme hydroxyde de fer (III) ou oxyde de fer hydraté.

Jusqu'à ce jour, Les oxyhydroxydes les plus importants et les plus connus sont les suivants : La goethite ($\alpha - \text{FeOOH}$) avec une structure orthorhombique, la lepidocrocite ($\gamma - \text{FeOOH}$) qui est rarement présent dans les milieux naturels, l'akaganéite ($\beta - \text{FeOOH}$), le feroxyhyte ($\delta - \text{FeOOH}$) trouvé particulièrement au fond des océans.

Quant aux oxydes, la ferrihydrite de la formule $\text{Fe}_5\text{HO}_8 - 4\text{H}_2\text{O}$, la maghémite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4). Ainsi, l'hématite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) est l'oxyde le plus applicatif et le plus

utilisé.

Schwertmann (1991) [23] explique comment les oxyhydroxydes se transforment entre eux d'où la goethite se transforme en hématite via un traitement thermique d'une température comprise entre 200 et 400C. Le Feroxyhyte également peut se transformer thermiquement à la phase d'oxyde stable de type $\alpha - Fe_2O_3$.

1.3.2 L'oxyde de fer : phase hématite $\alpha - Fe_2O_3$

On appelle généralement oxyde, un minéral contenant un métal M (ici le fer) associé à l'oxygène O (quelques soit la stœchiométrie M_xO_y), et sans exclure l'hydrogène. On distingue parfois les hydroxydes MOH_y et les oxohydroxydes $M_xO_y(OH)_z$, souvent inclus dans la formulation des oxydes des métaux au sens large. En ce qui concerne la famille des oxydes de fer, elle est caractérisée par l'interconversion possible entre les différentes formes qui existent dans la nature.

Parmi le grand nombre de polymorphe d'oxyde de fer, le composé chimique Fe_2O_3 dont la forme minérale est hématite, son nom vient d'un mot grec *haima* que ça signifie sang due à sa couleur à l'état pulvérulent qui est le rouge. C'est la forme la plus stable des oxydes du point de vue thermodynamique (Point de fusion : 1565C, masse molaire 159.69 g/mol et une masse volumique d'une valeur 5.24 g/cm³).

La structure de ce type d'oxyde a été déterminée par Pauling et al en 1925 [24] et revisitée en 1970 par Black et al. Elle est structurellement équivalente à la structure corindon du $\alpha - Al_2O_3$ qui se cristallise dans la symétrie rhomboédrique de groupe d'espace R-3c. Ses paramètres de maille sont : $a = b = 5,0346 \text{ \AA}$ et $c = 13,752 \text{ \AA}$ données dans une maille hexagonale comme il est montré en figure 1.4.

L'hématite est un matériau semiconducteur de type n abondant et non-toxique. Il a suscité beaucoup d'avantages et d'interet en raison de son large champ d'application.

Cependant, l'inconvénient majeur de ce type de matériau, est la longueur de diffusion qui est très étroite, de l'ordre de 2-4 nm, ce qui réduit le transport de charges. Alors, ce type de matériau possède une résistivité élevée et donc une conductivité électrique faible par rapport à la bonne conductivité de Fe_3O_4 .

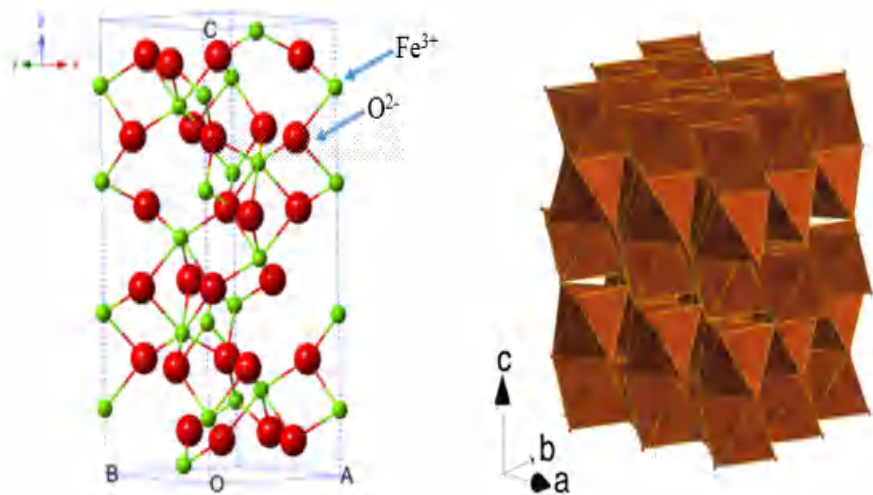


FIGURE 1.4 – Structure cristalline et données cristallographiques de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

L'hématite possède des octaèdres FeO_6 , atome de fer dans un site d'oxygène [25,26]

1.4 Méthodes de synthèses des nanomatériaux

1.4.1 Système Reflex : Rot à Vap

Lors du chauffage d'un mélange réactionnel, le risque de pertes de produits ou de réactifs à cause de la vaporisation est présent. La température reste un facteur cinétique essentiel permettant de réaliser et/ou d'accélérer la réaction chimique. Le montage du système reflux ou l'évaporateur rotatif (rotavap ou rotavapeur) est simple, facile et nécessite peu d'équipement. Son principe de mise en oeuvre repose sur le chauffage d'un mélange réactionnel dans un bain chauffant afin de former un nouveau complexe à partir de molécules et d'ions des ingrédients formant le milieu (approche bottom-up). Un réfrigérant d'air ou d'eau permet de refroidir le solvant et de récupérer les molécules produites par effet de condensation.

Le système se compose notamment de :

- Deux ballons : un ballon qui contient la solution et qui permet de récupérer le solvant après liquifaction, et l'autre ballon dans lequel on place la ballon du solvant.
- Le bain chauffant avec un control de température.
- Un moteur permet de mettre le ballon contenant le solvant en rotation afin d'avoir une température homogène.

- Réfrigérant qui permet au solution évaporer à se liquéfier.

1.4.2 Méthode Hydrothermale

La première découverte du processus hydrothermale commençait par le traitement et la synthèse des premiers cristaux de quartz utilisant l'acide silicique H_4SiO_4 . Cette dernière a été rédigée et publier par K.F.E Schafthaul en 1845 [27]. L'utilisation de la synthèse par voie hydrothermale est devenu très rapidement populaire par les chercheurs d'où, une première autoclave en métal est apparu en 1882. Au début, les chercheurs en France, Allemagne, Italie et en Suisse commençaient par réaliser des travaux et exploiter la recherche dy système hydrothermale et puis petit à petit elle s'est développée au reste du monde.

Le procédé hydrothermal est un terme en science des matériaux qui décrit la réaction un ou plusieurs ingrédients « précurseurs » dans un bain « solvant » aqueux, dans un milieu confiné, sous une température élevé et une pression supérieure à la pression ambiante. Le procédé peut etre nommer solvothermal si le solvant est non aqueux. En sciences des matériaux, en fonction de la température et la pression, il est certainement possible de moduler les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés.

1.5 Technologies des supercondensateurs

Le diagramme de Ragone en figure 1.5 montre une comparaison entre les différents systèmes de stockage d'énergie (condensateurs conventionnels, batteries et supercondensateurs). Ce diagramme permet de comparer les densités de puissance de ces systèmes de stockage d'énergie en fonction de la densité énergétique.

On distingue deux modes de stockage d'énergie électrochimique réversible qui implique la densité de puissance et donc la durée de vie du dispositif :

- Mode qui implique la réaction d'oxydo-réduction (processus faradique) : les systèmes avec des processus faradiques, comme dans les batteries par exemple, possèdent une densité d'énergies élevée et une faible densité de puissance. De plus, comme tout le matériau participe au stockage de l'énergie, cela peut impliquer des changements au sein du matériau de l'électrode notamment par des transformations chimiques. Cela impacte alors, le degré d'oxydation et ainsi la durée de vie, et réduit la réversibilité et

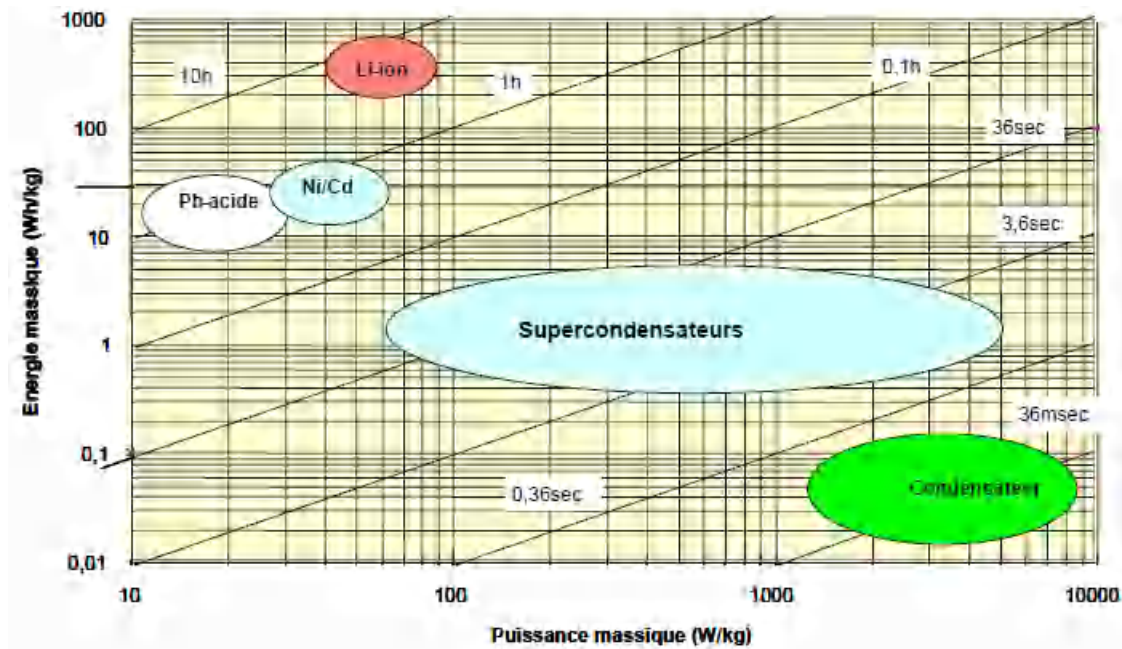


FIGURE 1.5 – Diagramme de Ragone : comparaison entre les principaux dispositifs de stockage d'énergie (stockage de l'électricité) en fonction de leur puissance spécifique [28]

le rendement.

- Mode qui n'implique pas de processus faradique : ce sont généralement des systèmes rapides, de surface, le stockage d'énergie est entièrement réversible dans des systèmes de ce mode et donc leur durée de vie théoriquement illimitée. Ils possèdent moins de densité d'énergie que dans les systèmes faradiques par contre ils possèdent une densité de puissance élevée.

1.5.1 Principe et champ d'application des supercondensateurs

Un supercondensateur (ultracondensateur) est un dispositif différent du condensateur conventionnel. Deux électrodes immergées dans des molécules de solvant organique (électrolyte), qui jouent le rôle de l'isolant entre les deux électrodes, forment deux couches électriques de polarités opposées à l'interface électrolyte-électrode. Cela est la raison pour laquelle les caractéristiques de ce dispositif changent par rapport au condensateur. Donc, un supercondensateur est la succession de deux condensateurs qui se mettent en série.

Le principe général d'un supercondensateur est le stockage non faradique qui repose sur

les propriétés capacitives des interfaces entre un conducteur électronique de haute surface spécifique (électrode) et un électrolyte ionique liquide. Fondamentalement, le stockage de l'énergie électrique est basée sur la polarisation électrolytique c'est-à-dire que des zones de charges d'espaces vont être créées à l'interface électrode polarisable/électrolyte. L'assemblage d'un supercondensateur se fait de la même manière qu'un condensateur classique.

Les supercondensateurs sont des cellules électrochimiques fabriquées à partir de deux électrodes généralement identiques séparés par un séparateur électronique et conducteur ionique utilisant une substance conductrice contenant des ions mobiles. On stocke ainsi l'énergie électrique (E en Watt/heure) et la puissance maximale (P_{max} en Watt), les principales caractéristiques des condensateurs basée sur la capacité de double couche électrochimique selon les relations 1.1 et 1.2, décrites par le modèle Hermann et Helmholtz en 1853 [29] :

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \quad (1.1)$$

et :

$$P_{max} = \frac{V^2}{4R} \quad (1.2)$$

C la capacité (en Farad), V la tension maximale d'utilisation du dispositif (en Volts) et R la résistance équivalente de l'électrode, elle s'appelle ESR (Equivalent Series Resistance en Ohms).

La résistance du système comprend : la résistance électrique des matériaux du dispositifs, de l'électrolyte et la résistance du contact avec les collecteurs de courant. La puissance qui caractérise le supercondensateur est inversement proportionnelle à la résistance du système et donc elle est mieux optimisée avec une résistance série équivalente qui doit être diminuée. Selon les deux équations décrites ci-dessous, l'augmentation de la valeur de la capacité C est fortement liée à la valeur de la tension maximale d'utilisation et donc il est important de la prendre en considération en vue d'avoir des meilleures performances électrochimiques. De plus, le facteur dépend du type de l'électrolyte utilisé soit organique ou aqueux.

Le rendement énergétique des supercondensateurs est élevé, même à fort niveau de puissance [30]. Un grand nombre de laboratoire de recherche et de fabricants de composants électroniques s'intéressent à l'évolution de la performance de ces dispositifs électriques, de

condensateurs électrochimique, à double couche EDLC. La première proposition du concept de condensateur électrochimique a été faite en 1957 par Becker [31] qui a utilisé le carbone sur un collecteur métallique et dans une solution d'acide sulfurique. Puis l'intérêt a été porté sur la possibilité de développer des condensateurs avec des électrolytes aqueux, ce qui a permis d'aller vers la commercialisation de ce type de dispositifs [32]. De nouvelles applications, nécessaires à de nouveaux usages, comme par exemple dans les systèmes nomades ou pour la production, le stockage et le transport de l'énergie renouvelable, ont considérablement relancé le sujet [33]. La gestion de l'énergie : les énergies renouvelables, les piles à combustibles, les condensateurs et les supercondensateurs sont les principaux défis de ce siècle. L'objectif est de fabriquer un dispositif de stockage de l'énergie qui présente une puissance d'énergie importante de plusieurs kW/kg.

Un supercondensateur est considéré comme le candidat le plus prometteur pour diverses applications, notamment dans les outils de puissance, la régulation des énergies électriques, les véhicules électriques, etc [34].

Dans le domaine du transport, un des objectifs des supercondensateurs est de fournir de la puissance nécessaire au démarrage (un des enjeux techniques).

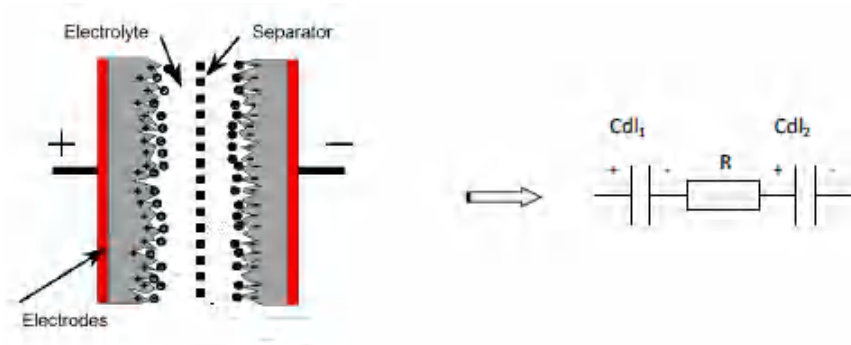


FIGURE 1.6 – Principe de fonctionnement d'un condensateur électrochimique

[35]

1.5.2 Les constituants d'un supercondensateur

La structure élémentaire d'un supercondensateur est constituée de collecteurs de courant (ex : en Aluminium ou cuivre), des électrodes en carbone actif généralement utilisé vu sa surface spécifique importante grâce à sa structure poreuse et un électrolyte organique ou

aqueux utilisé pour lma conductivité ionique. Les deux électrodes sont protégées des courts circuits par un séparateur intercalé entre des deux électrodes.

1.5.2.1 La matière active

Des études récentes ont montrées qu'afin d'exploiter au mieux la capacité d'une cellule de puissance et avoir de meilleures caractéristiques électrochimiques, le degré de porosité est un paramètre important. En augmentant la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte, on obtient une résistance plus faible et moins de dissipation d'énergie.

Le carbone est le matériau le plus utilisé dans la fabrication des électrodes pour une telle application. Il existe différentes formes de carbones utilisées dans les dispositifs des supercondensateurs, nous en citons par la suite : le carbone actif (carbone activé) et le graphène/oxyde de graphène.

1.5.2.1.1 1/ Le carbone actif On appelle aussi carbone activé ou activated carbon, est un matériau carboné se présente en empilement de couches d'atomes ordonnées en structure hexagonale et possédant un degré important de porosité après qu'il ait subi une oxydation ; sa structure ressemble à celle du graphite. Le carbone actif peut se trouver sous forme de poudre ou sous forme granulaire et être fabriquer à partir de nombreux matériaux constitués de carbone. Le plus souvent, on utilise de la matière organique végétal ou minéral comme le bois, les coques de noix de coco ou encore la houille. Il est produit par carbonisation (calcination) des matières hydrocarbonées. On procède ensuite à l'étape d'activation par voies physique et/ou chimique. Les paramètres principaux qui permettent de définir les conditions d'utilisation ou de caractériser le matériau sont : la taille des pores et le volume poreux, la surface spécifique, la taille des grains, la dureté, ect.

Le carbone actif est présenté dans une large gamme d'applications, comme dans le traitement de l'eau pour l'élimination des polluants et de la matière organique présente. Grace à l'importante porosité du carbone actif, il est également largement utilisé dans les systèmes de stockage d'énergie électrique. Il participe à la fabrication et l'optimisation des électrodes des supercondensateurs, grâce à une surface spécifique élevée pouvant aller jusqu'à $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 1.7).

Il contribue par son utilisation comme matériau actif dans la réalisation des superconden-

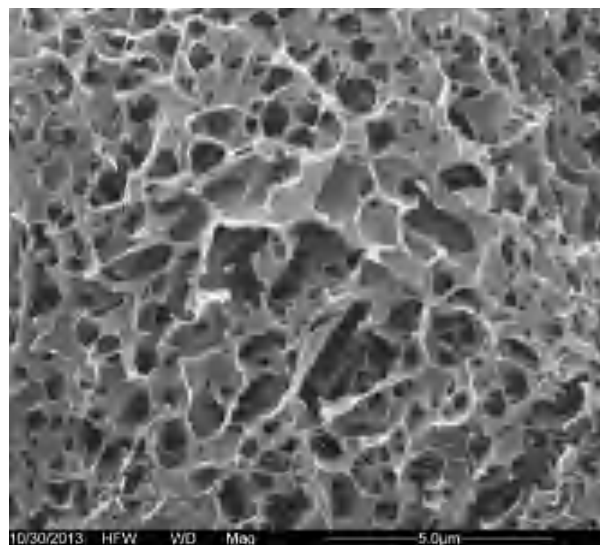


FIGURE 1.7 – Image microscopique d’une structure de carbone actif (porosité de type cylindrique) [36].

sateurs de double couche électrochimique, à l’amélioration des performances des systèmes, par la possibilité offerte d’accumuler des ions au niveau de l’interface (plus importante ainsi) électrode/électrolyte. Comme précédemment mentionné, cette capacité d’adsorption, réduit les réactions chimiques, impliquant ainsi l’amélioration de la réversibilité et l’augmentation de la durée de vie. On obtient alors souvent une puissance spécifique et une densité d’énergie importantes.

1.5.2.1.2 2/ Le graphène Depuis une décennie, le graphène a attiré un fort intérêt dans la science des matériaux et en physique de la matière condensée. Il s’agit d’une structure quasi-bidimensionnelle composé d’atomes de carbones arrangés en structure hexagonal, on peut le considérer comme un seul plan de graphite.

Etant un matériau bidimensionnel, le graphène peut potentiellement combiner une grande surface spécifique accessible qui, théoriquement, peut atteindre $2670 \text{ m}^2/\text{g}$, cela donne l’importance d’en faire employer dans des nombreuses technologies promoteuses : les batteries Lithium-Ion, les supercondensateurs, Transistors, ect... Toutefois, en supercondensateurs la préparation et l’assemblage des électrodes épaisses $(100-200)\mu\text{m}$ des dispositifs de valeur assez importante (centaine de Farads) reste difficile vue que la faible densité gravimétrique du graphène exfolié.

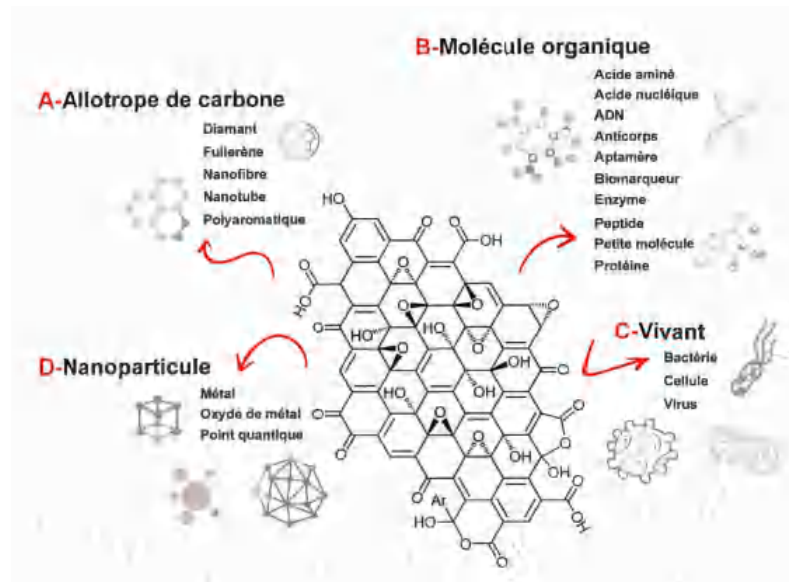


FIGURE 1.8 – Représentation schématique des matériaux hybrides à base de carbone de type : Oxyde de graphène(GO)/allotrope de carbone (A), (GO)/molécule organique, (C) (GO) organisme vivant (B) et (GO) nanoparticule (D) [37].

Afin de tailler des applications sur mesure et d'améliorer les performances des matériaux à base de carbone, des matériaux hybrides ont été proposés afin de former des composites de type : Oxyde de graphène (GO)/allotrope de carbone, GO/molécule organique, GO/organisme vivant et GO/nanoparticule comme ci représenté en figure 1.8. Il est possible aussi de greffer différents type de molécules bioactives sur la surface des allotropes comme un médicament, protéine, un acide nucléique [38], et aussi des organismes vivant notamment une bactérie, un virus ou cellule [39].

Récemment, l'hybridation de type oxyde de graphène/nanoparticules métalliques, dont nous nous sommes intéressés, a été développée spécialement pour faire employer dans le domaine de la nanoélectronique [40].

1.5.2.2 Les électrolytes

Un électrolyte s'agit d'un catalyseur, il sert à augmenter la conductivité par aider de faire transférer les ions de la cathode vers l'anode « Processus de charge » et de l'anode vers la cathode « la décharge ». On en trouve sous forme liquide « Acides, Bases ou sel solubles », soit sous forme solide. Principalement, la différence entre les électrolytes inorganique/céramique

et les polymères solides est liée à les propriétés mécaniques de l'électrolyte en question. La résistance interne d'un dispositif de supercondensateur dépend essentiellement de deux facteurs :

Le premier est la conductance électrique de l'électrode (du carbone actif) et donc la qualité électrique de l'électrode.

Le second est la conductance ionique qui vient de l'électrolyte dont il en trouve deux familles [41,21].

- Un électrolyte aqueux : il présente une bonne conductivité ionique sous une tension maximale de 1.2 V
- Un électrolyte organique : il accepte des tensions de polarisations de 4 à 5 V. Cela améliore la conductivité électrique du dispositif.

1.5.2.3 Le séparateur

Le séparateur comme son nom l'indique, il sert à empêcher le contact direct entre les deux électrodes (court-circuit), donc c'est un conducteur ionique et à la fois isolant électrique. Aussi il doit être poreux/fin en vue de faciliter le transfert des ions de l'électrolyte vers l'électrode/diminuer la résistance en série du système. Il est utilisé principalement en papier ou en polymère.

Les séparateurs existent sous trois grandes familles :

- Les séparateurs celluloseux : ils présentent une élasticité assez importante et un prix très réduit, ils épaissent de 5 à 20 μm .
- Les séparateurs en fibre de verre : ce type de séparateur doit être épaisse de plus de 30 μm afin d'empêcher la création des courts circuits avec un diamètre du pore qui fait de 1 à 4 μm .
- Les séparateurs en polypropylène qui font 20 μm d'épaisseur.

1.5.3 Catégories des supercondensateurs

Les supercondensateurs peuvent être classés en trois types selon la nature de l'électrode :

- Supercondensateurs électrochimique EDLC (Electrochemical Double Layer Capacitor) : le stockage de charge dans ce type est non faradique et il n'y a pas d'implication d'une

réaction chimique oxydation/réduction et donc le stockage de l'énergie est basé sur l'accumulation de doubles couches créées à l'interface électrochimique entre l'électrolyte et l'électrode. Leurs fonctionnement est très similaire à celui du condensateur.

- Pseudo-condensateur (pseudo-capacitors) : cette technologie utilise des électrodes qui permettent d'obtenir un mécanisme pseudo-capacitif à l'interface électrolyte/électrode et donc ce type de supercondensateur est basé sur la réaction faradique redox dans son mode de stockage et réagi électriquement comme dans les condensateurs. C'est pourquoi ils sont définis comme supercondensateur pseudo-capacitif.

Il existe différents types de matériaux qui disposent de ce comportement pseudo-capacitif notamment : les oxydes métalliques (oxyde de magnésium, oxyde de cobalt), les polymères conducteurs électriques (Polypyrrole et polyaniline). Généralement, on utilise les oxydes métalliques ou les polymères électroniques conducteurs, cela leur donne une énergie élevée.

- Supercondensateur hybride : comme son nom l'indique, il se base sur un mécanisme qui intègre les deux mécanismes des systèmes EDLC et pseudo-condensateurs [42] (figure 1.9).

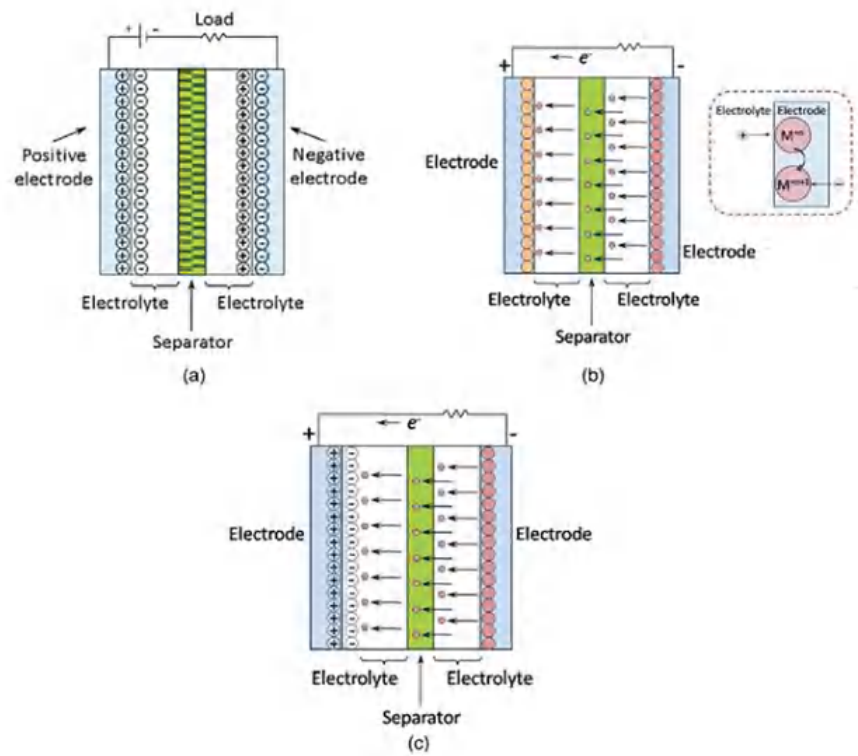


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des types de supercondensateurs : a) type à double couches EDLC, b) type pseudo-condensateur et c) type hybride

[43].

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOSTRUCTURES PRÉPARÉES

Nous allons nous pencher dans cette partie sur le procédé de synthèse et de préparation des matériaux nanostructurés d'oxyde et d'hydroxydes de fer par voie chimique verte qui occupe un rôle particulier dans notre travail. la méthode de production des nanoparticules d'hydroxydes (oxyde) de fer en exploitant des ressources naturels abondantes afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxique. Ensuite la caractérisation des matériaux préparés par différentes techniques physico-chimiques.

L'objectif de cette partie est de suivre les différents étapes de synthèse afin de pouvoir formaliser et déduire un mécanisme réactionnel responsable de la fabrication des polymorphes d'hydroxydes et d'oxyde de fer.

2.1 Hydroxydes (oxydes) de fer et leur hybridation synthétiques

2.1.1 Méthode de synthèse des hydroxydes/oxydes de fer

Un grand nombre d'approches ont été utilisées pour synthétiser des matériaux à l'échelle nanométrique. Cependant, des difficultés pourraient être rencontrées lorsque ces méthodes impliquent température élevée, équipement spécial et des réactifs toxique ou couteux. Nous avons essayé de proposer un simple procédé de synthèse d'oxyde et hydroxydes de fer via la

chimie verte dans un système reflux utilisant l'extrait des feuilles d'olivier (OLE) comme un surfactant. Le système reflux utilisé implique une condensation de vapeur et sa retourne au système.

2.1.1.1 Protocole expérimental

Dans le système reflux, nous avons pu synthétiser avec succès, dans un premier temps, des polymorphes d'hydroxydes de fer avec des proportions différentes en utilisant le nitrate de fer comme source de fer (précurseur), un agent réducteur et surfactant produit à partir de feuilles d'olivier et de l'eau ultra-pure comme solvant.

Tout d'abord, 10 g de feuilles d'olivier fraîches sont nettoyé, avec soin, pour éliminer les particules de poussière (source de silicates), rincées plusieurs fois et séchées complètement avant de s'en servir pour préparer une infusion avec de l'eau ultra-pure. La solution (10 g de feuilles dans un bain de 1 litre d'eau) a été chauffée à 100C pendant 2 heures jusqu'au changement de la couleur (jaune). Par la suite, 30 ml de l'infusion de feuilles d'olivier a été mélangé vigoureusement à 0.6 M de nitrate de fer, une nouvelle couleur apparaît qui signifie le début de formation de nouveaux complexes. Ce procédé a été appliqué trois fois en changeant la concentration d'OLE de 20 ml, 30 ml et 40 ml d'OLE afin d'obtenir trois solutions de mélange S20, S30 et S40, respectivement.

Les solutions de mélanges sont transférées dans un système rotatif (reflex system) à 70C pendant 3 h. Au cours de cette étape, un noyau métallique est formé. Ce produit intermédiaire est par nature métastable en raison de nombreux facteurs tels que la température et la nouvelle composition. Ensuite, les solutions récupérées sont séchées à une température de 90 C jusqu'à l'obtention des poudres. Ces poudres sont finalement rincées plusieurs fois avec de l'éthanol (99,8 % de Chem Pur) et de l'eau ultra-pure puis séchées à l'air. Une partie des sous produit obtenus ont été conservées comme des « sous-produits S20, S30 et S40 » et qui seront analyser par la suite. La deuxième quantités des produits ont été introduites dans un four, pour la calcination à 400C pendant 1 heure dans une atmosphère ambiante afin d'assurer une bonne cristallinité, les étapes sont récapitulées dans le schéma de la Figure 2.1 ci-dessous.

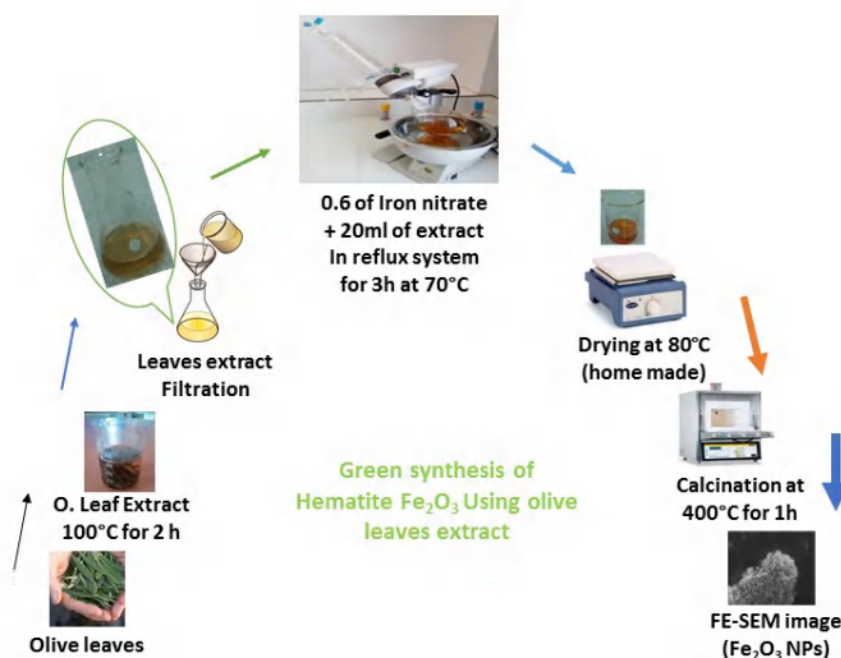


FIGURE 2.1 – Schéma représentant les différentes étapes pendant la synthèse de Fe_2O_3 NPs utilisant l'extrait des feuilles d'olivier.

2.1.2 Intérêt synthèse verte

Depuis le XIX^{ème} siècle, la biosynthèse de nanoparticules de matériaux inorganiques utilisant des agents réducteurs naturels comme des plantes, des feuilles ou leur extraits et sans ajouts de produits chimique toxique est un objectif permanent [44,45]. L'olivier (*Olea Europaea* Oleaceae) est un arbre cultivé dans la région méditerranéenne. C'est une ressource naturelle très abondante et facile à récolter. Il est principalement cultivé pour son fruit (consommé comme tel ou pour produire de l'huile) et un peu pour son bois. Les feuilles, quant à elles, sont brûlées ou jetées (figure 11). Cette ressource abondante reste très inutilisée et gaspillée, alors qu'il est accessible et non plus onéreux. Elles sont composées par des substances antioxydants, qui pourrait se substituer avantageusement à de nombreux produits chimiques éventuellement toxiques. Elles contiennent également des composants bioactives qui peuvent être effectivement des agents chélateurs dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer. Les principaux composés contenus dans les feuilles d'olivier sont des composés polyphénoliques, l'oleuro-

pein secoiridoid et leur produits de biodégradation [47] que sont l'Oleuropein ($C_{25}H_{32}O_{13}$) et l'hydroxytyrosol (3,4-dihydroxyphenyl-ethanol) [46]. Cependant, la concentration des phytochimiques actifs peut changer en fonction des saisons, des conditions climatiques ou de la diversité génétique des plantes [48].



FIGURE 2.2 – Images de l'huile et des feuilles d'olivier

Les substances obtenues par extraction depuis la plante peuvent agir comme agent réducteur dans de nombreux procédés. L'objectif de notre travail est de montrer que dans des procédés de synthèse à l'échelle nanométrique, c'est également le cas. L'existence d'agents participants au phénomène de réduction des métaux ont été étudié notamment par analyse chromatographique HPLC comme ci-montré en 2.3.

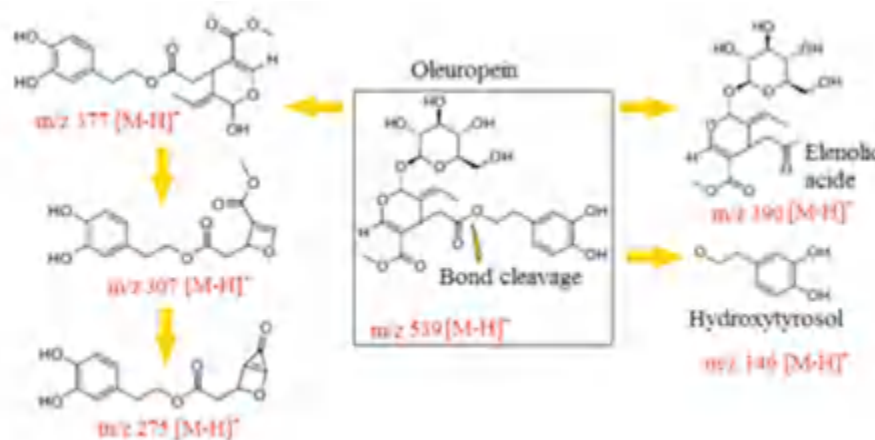


FIGURE 2.3 – Analyse HPLC : Composants majoritaires de l'extrait de feuilles d'olivier .

[49]

La figure 2.3 montre l'hydrolyse des feuilles d'olivier afin de distinguer les composants

bioactifs (polyphénols) présentent dans l'OLE et qui sont connus par leur activité antioxydante. Les résultats d'analyse montrent la présence des fragments notamment l'hydroxytérosol et l'acide élénolique ainsi que d'autres substances (2.3 à gauche). L'hydroxytérosol est l'un des composants les plus abondants dans OLE après l'Oleuropein $C_{25}H_{32}O_{13}$ [49], qui est le responsable du mécanisme redox lors de la nanofabrication.

2.1.3 Influence des paramètres de synthèse sur l'hydroxydes (oxydes) de fer

La fabrication des nanoparticules nécessite l'emploi des stabilisants ou des agents réducteurs car ça permet de tendre à réduire leur énergie minimum par agglomération (aggrégations). Le système reflux est simple, facile et nécessite peu d'équipement, c'est une voie de chimie douce qui se base sur le chauffage d'un mélange réactionnel des réactifs afin de former un nouveau produit à partir des molécules et des ions de l'élément, cela se fait via l'approche Bottom up, image photographique du système est montré dans la Figure 2.4. Le système reflux, possède principalement trois « degré de liberté » dans le processus de synthèse des oxydes inorganiques :

- La température, facteur cinétique, sert ici à accélérer la réaction du milieu.
- Le temps de la réaction, qui joue un rôle important sur les propriétés des nanoparticules obtenues (taille, forme...)
- La concentration des ingrédients formant le mélange (dans notre cas : nitrate de fer (précurseur) et extrait de feuilles d'olivier (agent réducteur)). L'agent réducteur permet de réduire l'énergie minimum par agglomération.

L'influence de ces paramètres sur la nature des sous-produits de synthèse, et des caractéristiques structurales et morphologiques des produits seront discutés dans le chapitre suivant de ce travail. Le choix de cette technique de synthèse est motivé avec un critère du développement durable et facilement transposable industriellement (critère de valorisation technologique).

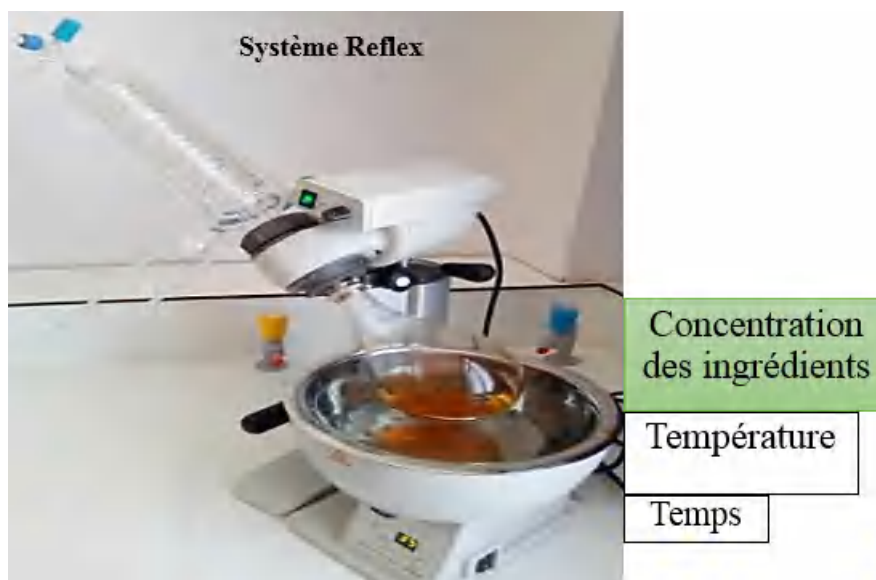


FIGURE 2.4 – Montage expérimentale : système reflux utilisé (rot à vapeur)

2.1.4 Transformation de phases lors de la synthèse de l'hématite

L'effet de la concentration de surfactants utilisés durant la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer de type hématite est un sujet de recherche qui a attiré l'attention de plusieurs scientifiques et chercheurs. Nous nous lui avons accordé une attention particulière dans cette partie de notre travail.

La conception de l'utilité de ces additifs consiste à contrôler la morphologie et la tailles des nanoparticules afin d'avoir des propriétés spécifiques pour un enjeu scientifique avancé. Par ailleurs, la concentration des ingrédients (précurseur, agent réducteur) est un facteur qui peut influencer sur les propriétés, la forme ou la taille des nanoparticules préparées notamment l'effet de la matière organique et son rapport avec les formes de fer qu'on pourrait avoir.

Dans une première étude, nous avons remarqué un effet de transformation de phases d'hydroxydes de fer en changeant les concentrations d'OLE ajoutées (20 ml, 30 ml et 40 ml) dans les étapes de synthèse. L'OLE est considérée comme une molécule amphiphile qui dispose d'une large gamme de propriétés notamment leur comportement à l'auto-assemblage en solution et leur adsorption aux interfaces. Par conséquent, nous nous intéressons par l'influence de la molécule d'OLE afin de pouvoir formaliser et proposer un mécanisme de formation des nanoparticules. Le tableau 2.1 récapitule les conditions d'élaborations utilisées pendant la

synthèse des trois sous-produits des hydroxydes de fer.

CC d'OLE	température	temps
20 ml	70°C	3h
30 ml	70°C	3h
40 ml	70°C	3h

TABLE 2.1 – Conditions d'élaboration des sous-produits d'hydroxyde de fer via le système réflex.

Les hydroxydes sont en diversité à cause de leurs unités basiques de leurs structures et leur arrangement. La figure 2.5 illustre quelques phases d'hydroxydes et d'oxydes de fer avec leurs couleurs qui peuvent être formés.



FIGURE 2.5 – Image illustrant les différentes couleurs de quelques types d'oxyde de Fer [50].

Ces types de matériaux contiennent les éléments de fer Fe, d'oxygène O et/ou d'hydroxyde OH.

la stratégie dans notre synthèse est d'utiliser le nitrate de fer comme une source de fer et l'extrait OLE comme une source naturel riche en fonction OH ce qui pourrait nous faire

supposer une augmentation d'hydroxydes en fonction des concentrations d'OLE ajoutés à chaque fois et donc cela pourrait être traduit par une modification dans le cœur du produit. D'autre part, il est intéressant de noter qu'il est possible de déshydroxyder les FeOOH avec un réarrangement des cations ou avec le fait d'appeler le processus de recuit à une température assez élevée en vue d'éliminer les fonctions et molécules d'hydrogènes H. Il est souvent tous ce qui est nécessaire afin de transformer la phase hydroxylique à une forme d'oxyde dans le cadre d'une réaction qui s'appelles oxolation.

L'influence du pourcentage d'OLE est déjà visible sur les couleurs des différentes poudres obtenues. Il s'agit donc d'un changement des propriétés des matériaux. De ce postulat, essayant de détailler et d'aller plus loin dans la synthèse afin de prouver le phénomène de la polymorphie d'hydroxydes de fer formés, cette dernière se traduit par l'apparition des nouvelles formes de la matière dont on s'en sert pour maîtriser et comprendre la voie de synthèse utilisée. L'expérience met donc en évidence un effet de transformation de phases entre différents polymorphes d'hydroxydes de fer.

Ce phénomène apparait dans les matériaux nanométriques qui donne un enjeu plus intéressant avec des propriétés qui peuvent changer en comparaison avec celles du bulk ou d'un matériau massif.



FIGURE 2.6 – Image photographique des poudres d'hydroxydes de fer synthétisés en fonction de la concentration d'OLE.

En outre, par rapport à un matériau massif, les cristaux nanométriques se caractérisent avec leurs tailles ainsi que leurs états de surface.

En effet, il y aura un changement au niveau de la surface ce qui concerne l'énergie de surface et/ou d'interface qui fait la naissance d'une nouvelle forme d'hydroxyde de fer. Il est presque certain que les caractéristiques ; taille et état de la surface, sont reliés l'un à l'autre.

2.1.5 Synthèse hydrothermale du matériau composite rGO- Fe_2O_3

La technique hydrothermale a pris l'attention des scientifiques et des chercheurs de divers domaines comme solution idéale en vue de l'obtention des nanoparticules mono-dispersés.

L'hydrothermal est utiliser donc à synthétiser, à haute température sous une haute pression, des particules micrométriques ou nanométriques via des réactions chimiques et à partir des solutions aqueuses.

Comme l'intitulé de sujet de recherche l'indique, on s'intéresse par la suite à l'effet de combinaison et d'hybridation des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisés avec de la matière carbonée notamment l'oxyde de graphène afin de former un nouveau composite rGO/ Fe_2O_3 . Pourquoi se fait tel combinaison ? Cela pour but d'avoir un développement d'un matériau anodique pour des supercondensateurs à hautes énergies. L'inconvénient majeur de l'oxyde de fer est sa longueur de diffusion qui est de l'ordre de (2-4) nm, cela empêche le transport des charges donc la conductivité électrique va être réduite. Afin d'optimiser et de faciliter le transport de charge, nous proposons dans la deuxième partie de synthèse, l'hybridation et la combinaison des nanoparticules fabriquées par la chimie verte avec des matériaux carbonés notamment l'oxyde de graphène GO afin de composer un nouveau matériau avec des propriétés meilleures.

2.1.5.1 Protocole expérimentale

La méthode hydrothermale a été utilisée pour préparer le composite rGO/ Fe_2O_3 . Ce composite s'appétait de combiner l'un des solutions d'oxyde de fer qui a été préparé via le système reflux (celle avec 30mL d'OLE) avec l'oxyde de graphène. La préparation de ce nouveau composite peut se décomposer en deux grandes étapes :

- La première consiste à mélanger les ingrédients (l'oxyde de graphène et l'oxyde de fer)

- Puis une étape dans laquelle on met le mélange dans un système d'hydrothermal pour réduire l'oxyde de graphène et avoir un nouveau matériau de type composite rGO/Fe₂O₃.

Le tableau 2.2 en dessous montre les concentration/ingrédients/conditions pris en compte pour la préparation du composite en question.

Suspension(GO/LAA)	Concentration	Conditions
2 mg (w/v)	1mL(27.6 contenu de Fer) + 16mL(GO/LAA)	12h à 180°C

TABLE 2.2 – Récapitulatif des étapes de la Co-synthèse de rGO/Fe₂O₃.

Une poudre d'oxyde de graphène (GO) (monocouche GO, 0,7-1,2 nm, achetée chez Cheap Tubes Inc. – USA) a été dispersée dans l'eau distillé et de l'Acide Ascorbique, L-AA (Sigma Aldrich) a été ajouté à la suspension, le GO comme agent réducteur, selon une concentration finale de 2mg/mL (w / v). Après 5 h, le mélange a été mise dans l'ultrason pendant 30 minutes et le précurseur contenant du Fe₂O₃ a été ajouté selon le tableau afin d'avoir un nouveau composite de produit de synthèse. Le produit a ensuite été transféré dans un réacteur en Téflon dans un autoclave en acier inoxydable.

Le processus de formation de l'hydrogel rGO/Fe₂O₃ s'est déroulé dans un four, dans des conditions hydrothermales, pendant 12 heures à 180 C. Ensuite et après refroidissement naturel à température ambiante, l'hydrogel est congelé à -196 C dans de l'azote liquide puis séché pendant une nuit sous vide (-3.10⁻³ mbar) à -55 C dans un lyophilisateur (LIO-5P DIGITAL, 5Pascal-Italie).Un aerogel est récupéré et a été mis sur l'étude (caractérisation, utilisation pour des applications qui seront discutés par la suite).

La figure 2.7 résume les différentes étapes de la synthèse du nouveau composite.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de la science appliqué et technologie (DISAT) à l'école polytechnique. Italie.

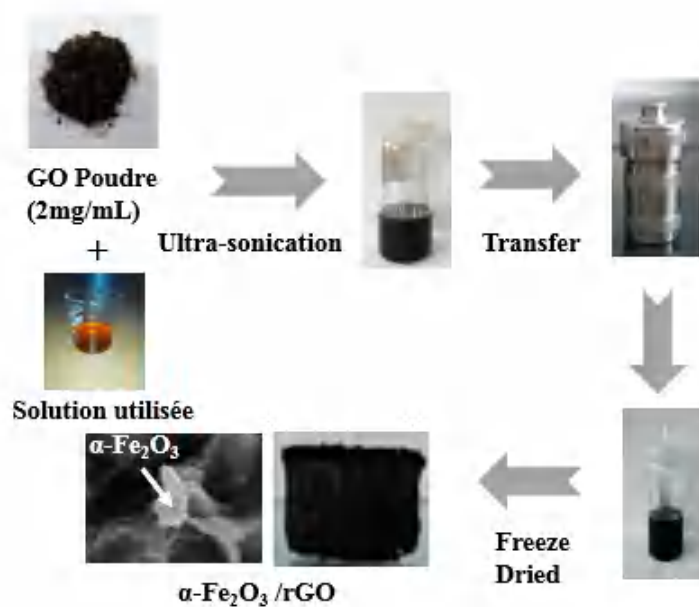


FIGURE 2.7 – Représentation schématique du protocole expérimentale utilisé pour la fabrication du composite rGO/ Fe_2O_3 .

2.1.5.2 Effet du composite rGO-hématite

L'oxyde de fer hématite ; un semi-conducteur de type n, dispose des propriétés physiques très actuels à l'échelle nanométrique, il pourrait être utilisé comme un candidat approprié dans une des applications modernes notamment comme une électrode active dans le domaine de stockage d'énergie. En revanche, l'inconvénient majeur de l'oxyde de fer est sa mauvaise conductivité électrique à cause de sa longueur de diffusion qui est très étroite (2-4 nm) ce qui empêche et réduit le transport de charge ou les électrons se recombinent rapidement.

Afin de résoudre le problème de la faible capacité spécifique relative, l'idée consiste à fabriquer des composites d'hématite avec des matériaux carbonés notamment : le carbone activé, l'oxyde de graphene car c'est un matériau pseudocapacitif qui peut optimiser la capacité spécifique de l'électrode. Il est important aussi d'assurer une bonne dispersion des nanoparticules sur la surface de la matière carbonée qui fournit un complément de capacité due à l'augmentation de la capacité spécifique ainsi que d'empêcher l'agglomération des particules et ça fournit aussi une stabilité mécanique. Ainsi, on remarque une amélioration du phénomène de création des paires électron-trous. Afin de répondre à notre problématique, l'idée

fondamentale pour améliorer les performances électrochimiques des supercondensateurs est de prendre un matériau carboné (carbone actif dans un premier temps) pris comme référence est modifié en co-préparation avec les nanoparticules d'oxyde de fer. Hématite préparé avec différentes pourcentages ont été utilisées pour décorer la matière carbonée en prenant : 1, 5, 10 et 20 % de NPs de Fe_2O_3 par rapport au poids de carbone actif utilisé.

2.2 Techniques de Caractérisations et démarches expérimentales

Cette partie présente les différentes techniques utilisées pour caractériser les produits obtenues par la synthèse décrite précédemment. Nous utiliserons les techniques classiques et complémentaires d'analyse de nanostructures : analyses structurales, morphologiques et optiques. Nous décrirons brièvement ci-dessous les principes de fonctionnements des outils utilisés, avant de présenter les résultats obtenus.

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans notre étude, cette technique est essentiellement requise à la première étape pour identifier les phases cristallines en présence au sein de l'échantillon élaboré, estimer la taille moyenne des cristallites et déterminer les paramètres de maille associée. Les informations exprimées vont être comparés avec celles de data de la référence ressemblée dans la fiche STM de la banque cristallographique JCPDS.

2.2.1.1 Principe

Elle consiste à bombarder ou irradier le matériau par un faisceau des rayons X, un rayonnement est émis dans toutes les directions de même phase sous un angle θ . L'intensité diffractée en fonction de 2θ est mesurée et cela intervient à vérifier la loi de Bragg [2.1](#) :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (2.1)$$

Avec d_{hkl} est la distance interréticulaire des plans d'indices de Miller (hkl), θ est l'angle du faisceau des rayons X arrivant sur le l'échantillon et λ c'est la longueur d'onde des rayons X incidents, le schéma en figure [2.8](#) explique le principe physique de mesure.

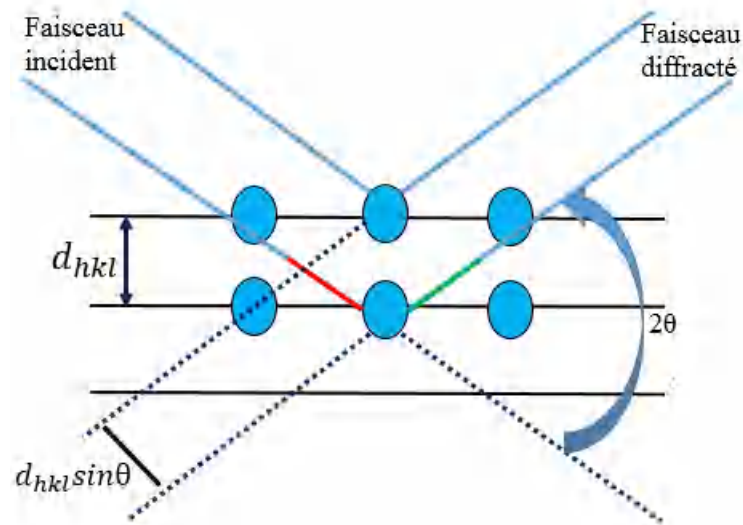


FIGURE 2.8 – Schéma du principe de la diffraction des rayons X : Loi de Bragg.

2.2.1.2 Conditions expérimentales

Les analyses de diffraction ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type "EMPY-REAN x-ray diffractometer" d'une marque PANalytical utilisant une anticathode de cuivre comme une source d'irradiation Cu K α avec $\lambda(Cuk) = 1.5418$ nm. Les échantillons placés sur des portes d'échantillons de forme circulaire et ils ont été irradiés sous une plage angulaire allant de 10° à 90°.

2.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

2.2.2.1 Principe

Cette technique permet d'imager les échantillons produits, les informations renseignent sur les paramètres morphologiques des particules (taille, formes, agglomération) et par l'utilisation de spectroscopie associée, leur composition chimique. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur la détection de signaux provenant de l'interaction entre des électrons émis par une cathode et l'échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons monochromatique (avec une énergie de valeur E_0), focalisé sur une zone de l'échantillon, entraîne la rétrodiffusion d'une partie de ces électrons, ainsi que l'émission d'électrons secondaires de faible énergie, et de rayons X caractéristiques des éléments présents sur le substrat. La collecte de ces différentes émissions permet l'imagerie et la spectroscopie des échantillons 2.9. En principe, un microscope électronique à balayage possède trois détec-

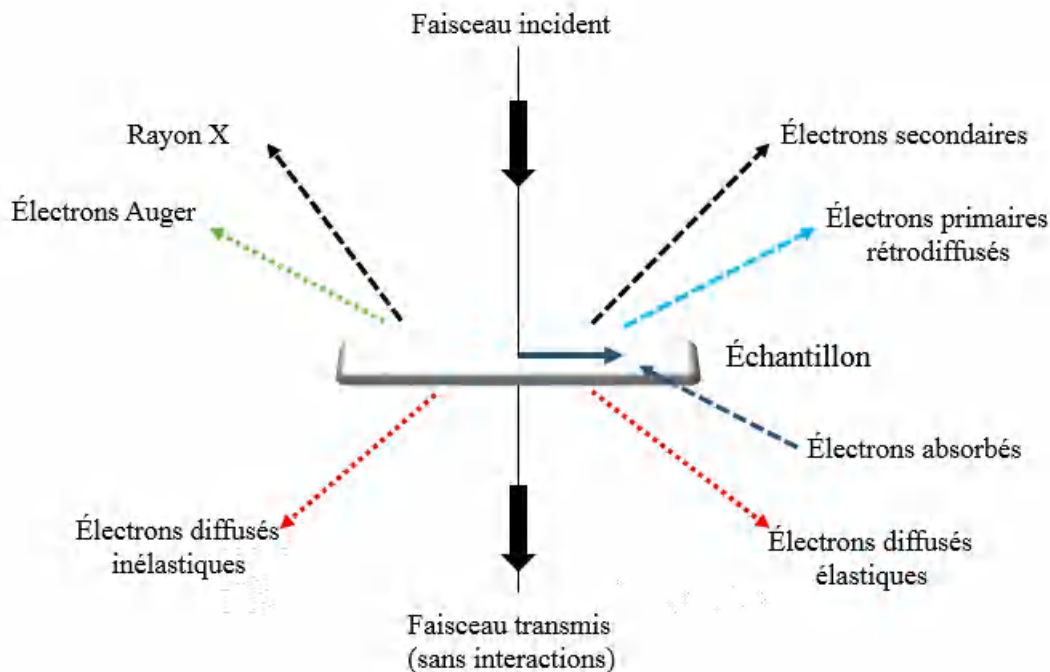


FIGURE 2.9 – Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

teurs : un des électrons secondaires qui permet de distinguer les détails de la topographie, un d'électrons rétrodiffusés qui permettent d'observer l'image par contraste chimique de numéro atomique et un des photons X qui permet d'obtenir la nature chimique des constituants de l'échantillon.

2.2.2.2 Conditions expérimentales

L'investigation des morphologies des nanostructures obtenues a été étudiée d'abord par un microscope électronique à balayage (FESEM Supra 40, manufacturé par Zeiss) à effet de champ de la marque ZEISS équipé par un détecteur d'analyse des rayons X d'énergies dispersives (EDX d'un détecteur Si(Li)), cela est en vue d'extraire l'information sur les éléments chimiques des échantillons.

2.2.3 Microscope électronique en transmission (MET)

2.2.3.1 Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie dans laquelle un faisceau d'électrons traverse une surface ultrafine d'échantillon (100 nm d'épaisseur au maximum) tout en interagissant avec ce dernier. Le faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons, est focalisé en direction de l'échantillon par des lentilles électro-magnétiques afin de former l'image, un second système de lentilles électro-magnétiques permet d'agrandir l'image obtenue et de gagner en résolution spatiale. Cela permet par l'analyse des électrons diffractés et diffusés d'obtenir des images de l'échantillon de très haute résolution. Dans d'excellentes conditions de formation du faisceau électronique incident (énergie, courant et monochromaticité optimale) et d'excellents conditions de collecte et d'analyse des électrons transmis, nous pouvons obtenir une résolution atomique (jusqu'à 0.08 nm), comme le Super STEM au LPS, Orsay dans l'équipe d'O. Stéphan. Cette microscopie est souvent complétée par une analyse spectroscopique par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) permettant de remonter également à une analyse chimique, mais beaucoup plus locale, compte tenu de la résolution. On peut ainsi remonter à une cartographie chimique à très haute résolution.

2.2.3.2 Conditions expérimentales

Les conditions pour le microscope à transmission MET ne sont pas similaires que celles de microscope à balayage MEB d'où généralement, les tensions d'accélération utilisées pour le MET sont comprises entre 100 kV et 300 kV ainsi que les courants sont beaucoup plus faibles que ceux utilisés pour le MEB. La caractérisation en MET a été réalisée au niveau de laboratoire physique des solides, France à l'aide d'un MET de marque VG (modèle VG HB501). La poudre a été dispersée dans l'éthanol et puis déposée sur des grilles carbonées.

2.2.4 La spectroscopie Raman

Les spectroscopies de vibrations caractérisent les transitions de vibrations au sein d'une molécule ou d'un cristal de l'échantillon analysé. Il existe plusieurs types de vibrations, parmi lesquelles : l'élongation (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, le mouvement hors plan, ces derniers sont les plus fréquentes.

2.2.4.1 Principe

La spectroscopie Raman se base sur l'envoi d'un photon monochromatique sur l'échantillon, la lumière diffusée en retour est analysée (phénomène de diffusion). Ce phénomène peut être expliqué suivant deux approches : une approche quantique et une approche classique. Nous citons par la suite l'explication du phénomène selon l'approche quantique.

En spectroscopie de diffusion Raman, la lumière diffusée subit une modification de fréquence c'est-à-dire l'onde excitatrice est supérieur à celle de vibration donc le matériau est porté dans un état d'énergie qu'on l'appelle "état virtuel" et sa réponse est de très faible intensité et difficile à observer à côté du phénomène majoritaire. Les cas envisageables sont expliqués par la suite en figure 2.10.

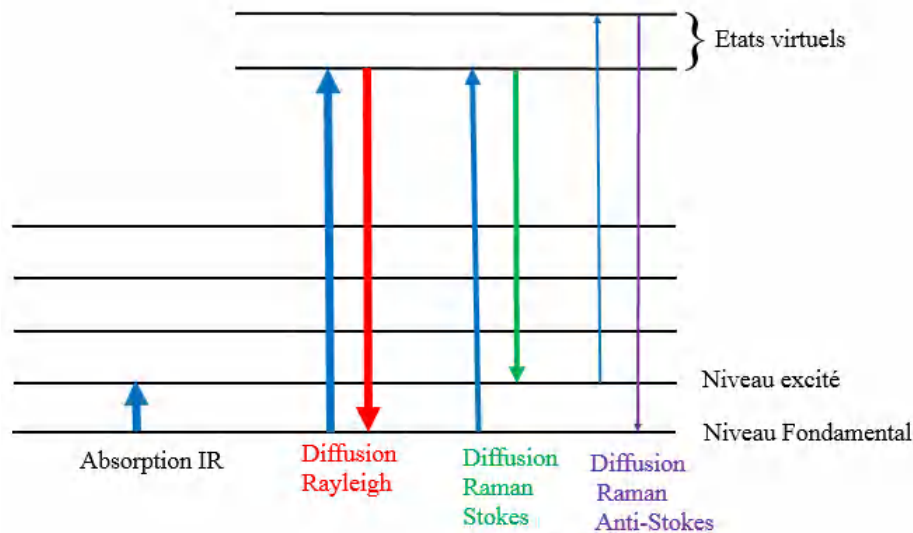


FIGURE 2.10 – Principe quantique de la diffusion Raman.

La diffusion de lumière en même énergie que la lumière excitatrice (diffusion élastique : diffusion de Rayleigh). Les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes : correspond au deuxième cas) ou à détruire (processus anti-Stokes : correspond au troisième cas) des vibrations dans l'échantillon étudié. Le spectre Raman fournit donc une véritable signature spectrale des liaisons au sein du matériau.

2.2.4.2 Conditions expérimentales

Le Raman utilisé c'était de modèle (Renishaw plc, Wottonunder-Edge, UK), équipé par une caméra CCD avec des lasers d'une longueur d'excitation de 514.5 nm et un laser de focus d'une taille de 10 μ m. L'échantillon a été déposé sur une lame de microscope en verre pendant les analyses des différentes poudres.

2.2.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible

2.2.5.1 principe

La spectroscopie UV-visible consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident I_0 en fonction de la longueur d'onde λ c'est-à-dire elle concerne les transitions d'états fondamental et excité. Loi de Beer-Lamber en équation 2.2 donne l'expression de l'absorbance en fonction de l'intensité transmise I :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.2)$$

2.2.5.2 Conditions expérimentales

Deux méthodes de spectroscopies spectrophotomètres ont été exploitées pour caractériser les échantillons préparés : Un spectrophotomètre à réflectance spéculaire (instrument de modèle PerkinElmer LAMBDA-950 UV-Visible) a été utilisé pour mesurer la lumière réfléchie des sous-produits synthétisés (hydroxydes de fer). Cette technique se trouve très utile afin d'extraire plus d'information via la spectroscopie dérivée des spectres peu résolus. Une spectroscopie d'absorption UV-visible (de modèle EVOLUTION 201) a été réalisée pour les mesures des propriétés optiques des poudres d'oxyde de fer obtenu après calcination. Le spectrophotomètre est un instrument simple et utile dans le domaine de nanoparticules préparées, elle permet d'identifier la nature de matériaux grâce aux bandes d'absorptions.

2.2.6 Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

2.2.6.1 Principe

La spectroscopie de photoélectrons X anciennement appelée ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) permet de nous renseigner sur la coordination électronique et d'obtenir des informations sur la composition élémentaire et la structure électronique au sein de l'échantillon à examiner. Cette technique est basée sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayons X et la détection des électrons éjectés qu'on appelle photoélectrons (phénomène de photoémission [2.11](#)).

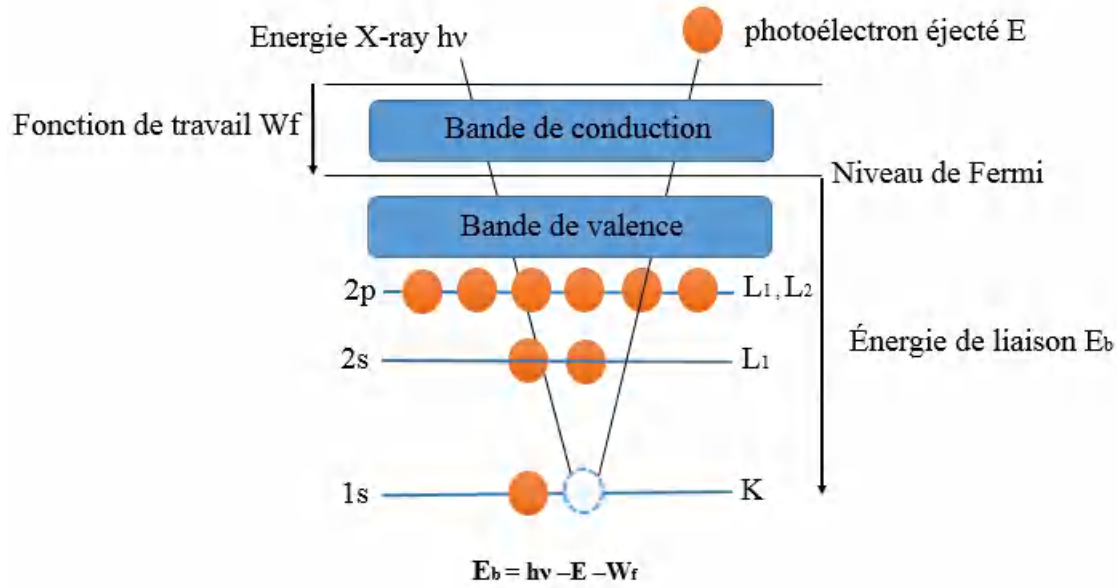


FIGURE 2.11 – Schéma de principe de la photoémission par la spectroscopie XPS.

L'énergie cinétique de l'électron éjecté est donnée par la relation d'Einstein 2.3 :

$$h\nu = E_b + E + W_f \quad (2.3)$$

Cette énergie permet de remonter à l'énergie de liaison E_b des photoélectrons qui est sensible à l'environnement chimique de l'atome considéré. De plus, elle dépend de la variation des degrés d'oxydations et du niveau électronique ou il appartient.

2.2.6.2 Conditions expérimentales

Les analyses par la spectroscopie XPS ont été réalisées à l'aide d'un PHI 5000 VersaProbe (Physical Electronics), la source a été fournie par un monochromateur de raie Al K d'une énergie de radiation $E = 1486.6$ eV fonctionnant sous 150W. La technique XPS sert à sonder jusqu'à 10 nm de surface de l'échantillon, cela va permettre de « qualifier et quantifier » les valences des ions de fer de nos poudres à base d'hydroxyde (oxyde) de fer. Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour exploiter les données des analyses

2.2.7 Mesure de la surface spécifique (BET)

La mesure de la surface spécifique fait partie de la caractérisation de base pour les poudres nanostructurées pour étudier la structure des pores et l'adsorption du matériau, elle correspond à la surface totale par unité de masse ou par unité de volume du corps.

Elle est en générale proportionnelle à la taille des particules, dans le cas ou la porosité est essentiellement intergranulaire.

2.2.7.1 Principe

Le principe à la mesure de la surface spécifique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température quoi que ce soit la nature chimique du corps en présence. Cette adsorption se fait grâce à des forces de Van der Waals, elle permet de mesurer l'aire de la surface de la poudre ou du solide ainsi de mesurer la texture géométrique de l'échantillon. Dans le cas ou la porosité est essentiellement intergranulaire, elle est en général proportionnelle à la taille des particule. L'unité de mesure de la surface spécifique est la surface par unité de masse (m^{-2}/g)

2.2.7.2 Conditions expérimentales

Les mesures de la surface spécifique par BET (Brunauer-Emmett-Teller) ont été réalisées sur nos produits au moyen d'un analyseur de modèle QuadraSorb SI @2000-11 Station par adsorption de nitrogène. Un dégazage a été fait sous vide à une température $T=300^{\circ}C$ avant le gazage en vue d'éliminer les espèces adsorbées à leurs surfaces (par exemple : H_2O , $CO_2 \dots$).

2.2.8 Analyse thermogravimétrique ATG

2.2.8.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer, en fonction de température, la variation ou les pertes de masse d'un échantillon sous atmosphère contrôlée. Ces pertes sont causées au départ principalement aux molécules de l'eau. Cette technique se trouve utile pour la caractériser l'état de décomposition des échantillons.

2.2.8.2 Conditions expérimentales

Les enregistrements des données ATG sont réalisés en conjoint sur un appareil de modèle METTLER TOLEDO au sein de l'unité de recherche science des matériaux et applications,

école polytechnique de Constantine ENPC, Algérie. Le chauffage des échantillons (2 à 14 mg) s'effectue avec un support en alumina sous un débit d'azote N_2 de 50ml/min jusqu'à 500°C avec une vitesse de montée en température de 0.17°C/sec.

2.3 Supercondensateurs : Préparation des électrodes et électrolytes

Pour étudier le potentiel applicatif du matériau indiqué, comme étant des électrodes actives de différents dispositifs, nous avons choisis d'en prendre en plus qu'un type de supports. De cette manière, il est possible de discriminer la contribution obtenue par la dépendance de Fe_2O_3 , ainsi de voir les performances électrochimiques en changeant le type de substrat (substrats planaire et en fibres). En prenant en compte également la configuration des électrodes ce qui est important en terme de rendement de la performance électrochimique.

2.3.1 Configuration symétrique planaire : AC/ Fe_2O_3

2.3.1.1 Electrode et électrolyte

Le comportement capacitif d'un supercondensateur de : AC/ Fe_2O_3 dans un électrolyte polymère gel a été déterminé via les mesures des cycles voltammétriques à des configurations symétriques à deux électrodes. Des feuilles de Titan ont été sélectionnées comme un collecteur de courant, dont elles sont coupées avec les mêmes dimensions et nettoyées soigneusement avec de l'eau et l'éthanol sous ultrason pour 10 minutes. Le mélange AC/ Fe_2O_3 (10wt% Fe_2O_3) a été déposé avec dip coating sur les feuilles de Ti, ensuite, les échantillons ont été séchés sur une plaque chauffante à 80°C. Le polymère gel a été préparé par dissolution de 2g de PVA (Alcool polyvinylique, Sigma Aldrich) dans 10 ml de l'eau déionisée qui contient de 1 M de KOH. Après 04 heures sur une plaque chauffante à 80°C sous une agitation magnétique jusqu'à que le PVA dissout complètement dans la solution, résultant un gel conducteur qui va s'en servir comme électrolyte. Les électrodes ont été assemblées manuellement dans des configurations planes symétriques comme les montre [2.12](#). Les électrodes telles que préparées ont été trempées dans l'électrolyte (PVA+1M de KOH).



FIGURE 2.12 – Image photographique des dispositifs fabriqués avec AC/Fe_2O_3 sur Ti.

2.3.2 Configuration symétrique en forme de fibres : AC/Fe_2O_3

2.3.2.1 Electrode et électrolyte

Les supercondensateurs à base de carbone activé nous permettent d'avoir une surface spécifique considérable par rapport à un supercondensateur traditionnel. Dans le cadre de notre travail, des dispositifs de supercondensateurs symétrique en deux électrodes de type AC/Fe_2O_3 à base d'électrolyte organique ont été fabriqués selon la procédure suivante :

- Des fibres de carbone ont été choisies comme collecteurs de courant. Elles sont fabriquées avec soin aux mêmes dimensions et nettoyées abondamment avec de l'eau et l'éthanol sous ultrason.
- Un mélange de : AC/Fe_2O_3 (10 wt% Fe_2O_3 sur carbone activé imprégné dans 10% de Nafion) a été déposé via une technique dip-coating sur les fibres de carbone, ensuite, les échantillons ont été séchés sur une plaque chauffante à 80°C. Le processus est répété quatre fois en changeant la concentration des nanoparticules rajoutées en faisant 1%, 5%, 10% et 20% de la matière active. Deux électrodes prêtes de carbone activé ont

été préparées ainsi afin de pouvoir discriminer la contribution capacitive de l'oxyde de fer.

- Un électrolyte de type polymère gel a été préparé par dissolution de 2g de PVA (Alcool polyvinylique, Sigma Aldrich) dans 10 ml d'eau dé-ionisée contenant 1M de KOH. Après 4 heures sur une plaque chauffante à 80C, sous agitation magnétique jusqu'à ce que le PVA se dissout complètement dans la solution, on obtient un gel conducteur. Toutes les électrodes AC/ Fe_2O_3 préparées ont été trempées dans l'électrolyte (PVA+1M de KOH).
- Ces dispositifs ont été ensuite assemblés manuellement dans des configurations symétriques comme le montre 2.13.



FIGURE 2.13 – Image photographique des électrodes fabriquées du composite AC/ Fe_2O_3 sur des fibres de carbone.

2.3.3 Configuration symétrique de type rGO/ Fe_2O_3

Dans cette partie de notre étude, la caractérisation des électrodes rGO/ Fe_2O_3 a été effectuée dans une configuration à trois électrodes dans un électrolyte de 2M de KOH avec

une barre de platine et un Ag/AgCl comme un contre électrode et une électrode de référence respectivement 2.14.

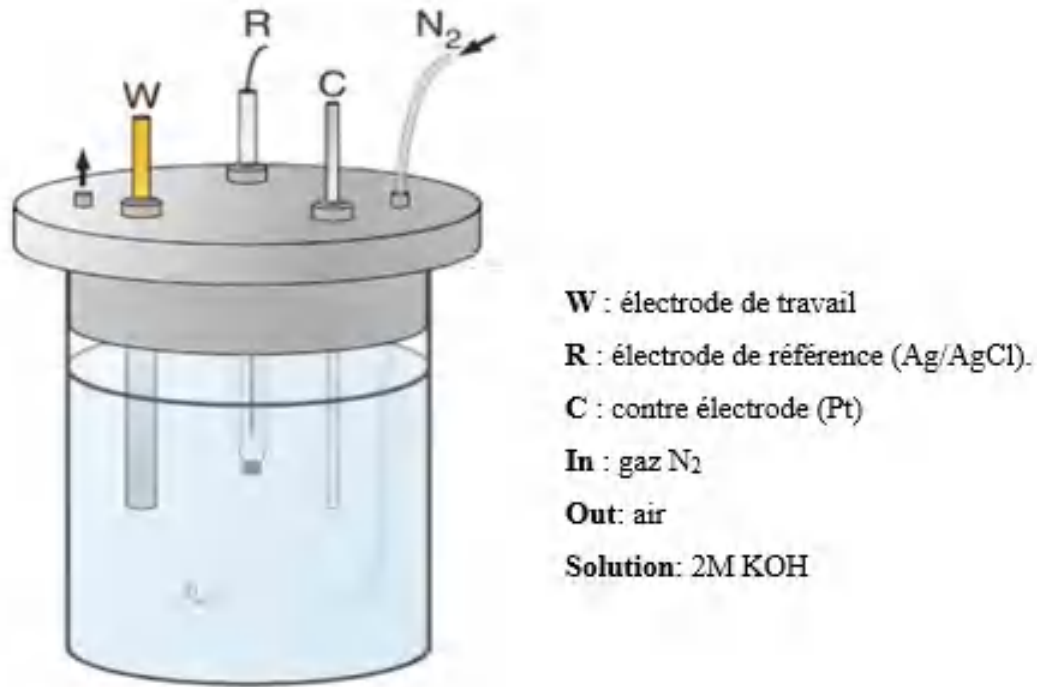


FIGURE 2.14 – Représentation de la configuration asymétrique à trois électrodes utilisée pour l'analyse de composite rGO/ Fe_2O_3 .

Des substrats de verres avec une face conductrice (FTO) sont très bien nettoyés avec de l'éthanol et des membranes. Ensuite, les nanoparticules de l'hématite sont mixés avec un liant (Nafion) et de l'eau « 1mg, 03 μ l et 140 μ l » en vue d'avoir une bonne dispersion de l'encre, et puis après le mélange est moulé en goutte sur des électrodes en carbone de type miroir (glassy carbon) afin d'avoir une bonne comparaison de la même concentration des particules d'oxyde de fer arrangés dans les différentes structures. Dans le cas de composite rGO/ Fe_2O_3 , le rapport de matière active vis-à-vis le liant (Nafion) et le solvant a été modifié jusqu'on maintient une charge constante de Fe_2O_3 sur les substrats GC. A la fin, toutes les électrodes ont été chargées avec 0.5 mg/ cm^2 de composite comme il est bien expliqué dans l'article qu'on a publié avec l'équipe DISAT de l'école Polytechnique de Turin [27].

Nous montrons en figure 2.15, une image photographique des électrodes préparées des nouveaux composite. Pour pouvoir examiner la contribution des nanoparticules d'oxyde de fer sur l'amélioration de la capacité spécifique, deux électrodes sont préparées : avec que des

nanoparticules d'oxyde de fer et l'autre avec le nouveau composite rGO/ Fe_2O_3 .



FIGURE 2.15 – Image photographique des électrodes de carbone en verre utilisés pour performer les tests électrochimique du composite rGO/ Fe_2O_3 .

Il est important de mouler en goutte les électrodes par l'électrolyte pour éviter tout possible court-circuit. Pour tous les tests électrochimiques, tous les substrats ont été pesés à chaque fois avant et après déposition du matériau mis en question afin d'évaluer la masse effective déposée sur le collecteur de courant et donc pour pouvoir calculer la capacité spécifique. Toutes les caractérisations électrochimiques ont été explorées sur un potentiostat de type galvanostat M101 Metrohm avec Nova 2.1.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'obtention des résultats après analyse par différentes techniques des produits répartie en deux phases : l'étude analytique de sous-produits d'hydroxyde de fer et les produits finaux, permet une meilleure maîtrise du procédé d'élaboration utilisant le système Reflex avec un minimum de produits chimiques toxiques.

3.1 Caractérisations des phases intermédiaires de type hydroxydes de fer

3.1.1 Microscope électronique à balayage MEB

Les illustrations ci-dessus représentent des imageries obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage et leurs spectres EDX accordés de différentes poudres obtenues avec différentes doses d'OLE utilisé. On remarque que la morphologie des nanoparticules est fondamentalement différente dans les trois images montrés dans la figure 3.1.

les différentes techniques analytique ainsi que d'autres procédés plus précis pour extraire le phénomène de changement de phases à donné naissance à une polymorphie de phases d'hydroxydes. Ce point précis est le sujet principal de discussion de toute la première partie.

Les figures 3.1 représentent les images d'un microscope électronique à balayage et les spectres EDX associés des différentes poudres préparées. Les spectres EDX explorés pour chaque échantillon donnent des informations sur le changement des proportions d'oxygène, de Fe et

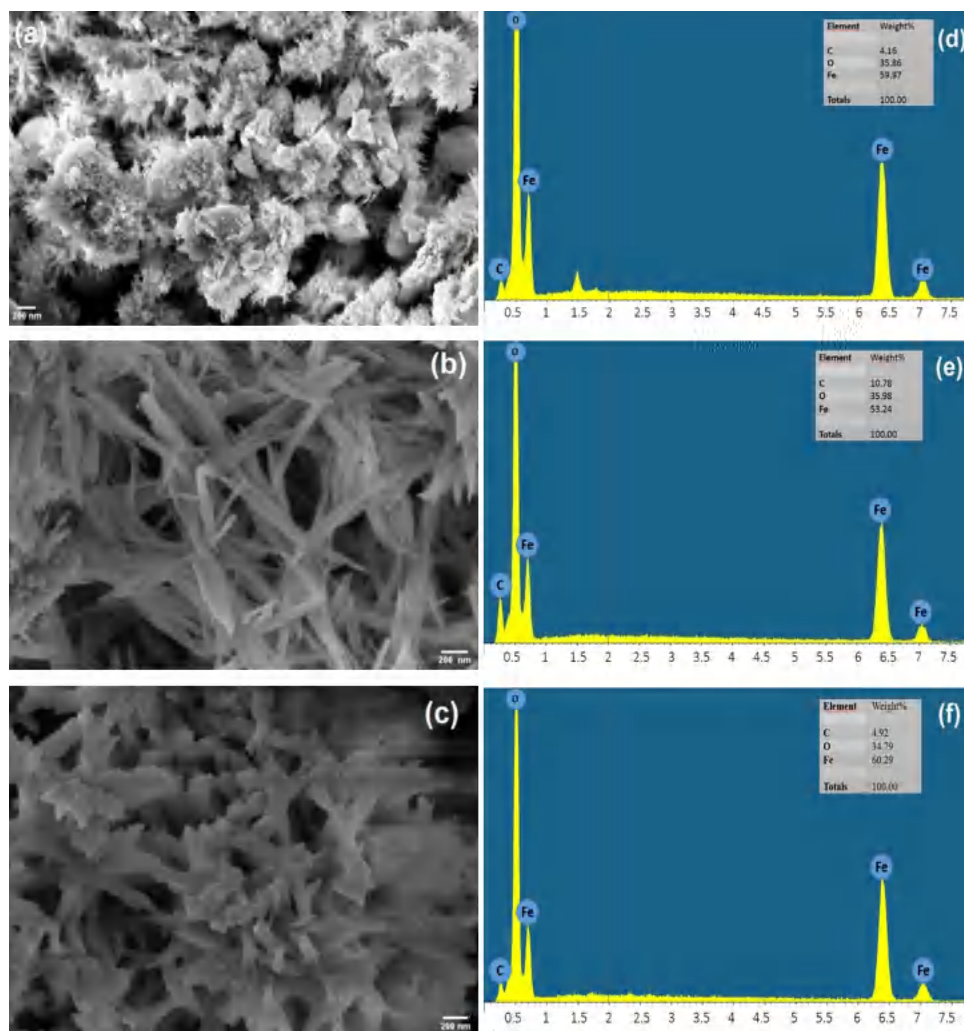


FIGURE 3.1 – Les images MEB (a-c) et leurs spectres EXD correspondants (d-f) des sous produits S20, S30 et S40 respectivement.

de carbone et l'apparition négligeable du Si dans les spectres EDX est due à la fluorescence du détecteur EDX.

S.A Chen et al [51] ont démontré que les phases protohématite contiennent 10-20 % mol de Fer et 3,6-7,8 % mol de molécules d'eau. Ce type d'hydroxyde de Fe est une phase super-hydrique de type goethite. Il présente une lacune en Fe par rapport à la transition entre les phases goethite $\alpha - FeOOH$ et protohématite. La présence du protohématite dans les roches formées avec des structures de fils ultra-minces à la surface est illustrée par l'image MEB de l'échantillon S20 (20ml) (3.1-a). Les images MEB des échantillons S30 et S40 montrent la formation d'une morphologie en forme de fil aggloméré. L'agglomération devient plus importante pour l'échantillon S40 tel que obtenu (3.1-c). Ainsi, le surfactant OLE affecte sur la

morphologie des nanostructures d'hydroxyde de Fer. La composition des échantillons obtenus est analysée par spectroscopie à dispersion d'énergie EDX. Tous les spectres EDX montrent la présence d'oxygène, de carbone et de Fer. Le pic de Fer est mesuré à 6,4 keV. La détection de carbone est due à la présence de la matière organique provenant de l'OLE.

Echantillon	Elément	% Atomique
S20 (20ml)	C, O, Fe	4.16, 35.86, 59.97
S30 (30ml)	C, O, Fe	10.78, 35.98, 53.24
S40 (40ml)	C, O, Fe	4.92, 34.79, 60.29

TABLE 3.1 – Pourcentages atomique de Fe, C et O collectés par EDX des produits S20, S30 et S40.

3.1.2 Diffraction des rayons X : DRX

Les données obtenues permettant de confirmer la formation des polymorphes de phases d'oxydes (hydroxydes) de fer avec de pourcentages différents. Les spectres DRX de la figure 3.2 montrent les diffractogrammes collectés par l'analyse des trois poudres en question.

Les spectres DRX montrent des fluctuations compte tenu du fait qu'il est difficile de caractériser avec des méthodes classiques lorsque la structure cristallographique d'un matériau est faiblement cristalline et/ou au moins partiellement amorphe [52]. De plus, il est toujours possible d'identifier des pics malgré la fluorescence de Fe. Le diagramme DRX S20 montre la formation de la phase protohématite métastable d'oxyde ferrique (III) confirmée par la présence de pics de diffraction avec les indices (102), (104), (110), (113), (204), (116) et (212) selon le JCPDS N.96-900-2163.

Le diagramme DRX fournit également l'existence de certaines impuretés de la phase goethite FeOOH selon JCPDS N 96-101-1088. La protohématite est la phase formée par la décomposition thermique de la goethite, c'est pourquoi la traçabilité de $\alpha-FeOOH$ apparaît toujours dans le spectre DRX de l'échantillon S20. La phase goethite pourrait disparaître et une phase hématite stable apparaît par traitement thermique selon les travaux [53,54]. En effet, la dihydroxylation de la phase Goethite en une nouvelle phase (protohématite) s'effectue à basse température.

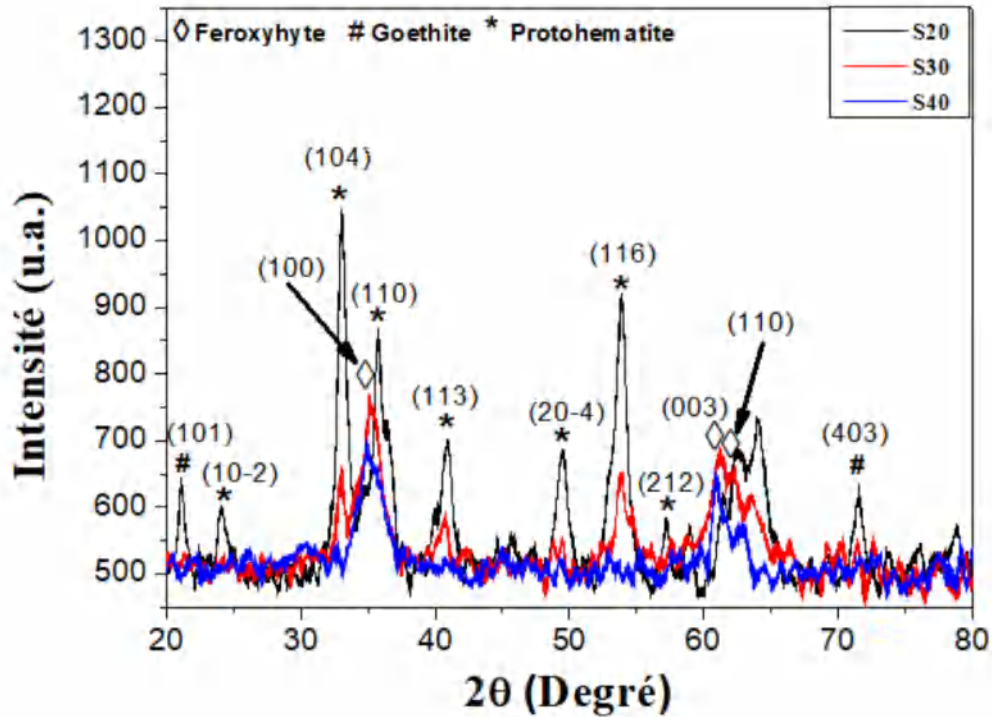


FIGURE 3.2 – Spectres DRX des sous produits obtenus : protohématite *, goethite # et Feroxyhyte ◊ correspondants aux fiches JCPDS N. 96-900-2163, JCPDS N. 96-101-1088 et JCPDS N. 96-100-8763 respectivement.

En ce qui concerne les échantillons S30 et le S40 préparés, leurs spectres DRX sont assez différents, ce qui est dû à la stoechiométrie et au réarrangement de phase. Selon la fiche JCPDS N. 96-100-8763 (δ -FeOOH hexagonal), le spectre S30 montre la formation de la phase Fehydroxyde. Une petite quantité de phase protohématite est également présente aux pics de diffraction de 33.18 (104) et 63.92 (300). La formation d'une telle phase est due à l'addition d'OLE où, plus de quantité d'OLE signifie plus d'espèces hydroxyles. Le spectre S40 montre une disparition totale des pics de la phase protohématite et tous les pics sont attribués à la phase hexagonale Feroxyhyte δ - $FeOOH$. Les phases obtenues des solutions telles que préparées sont les phases nécessaires pour former l'hématite, le plus important est la phase Feroxyhyte [54] qui se forme en augmentant l'OLE utilisé.

3.1.3 Spectroscopie Raman

La figure 3.3 montre la signature par spectroscopie Raman des sous produits d'hydroxyde de fer S20, S30 et S40.

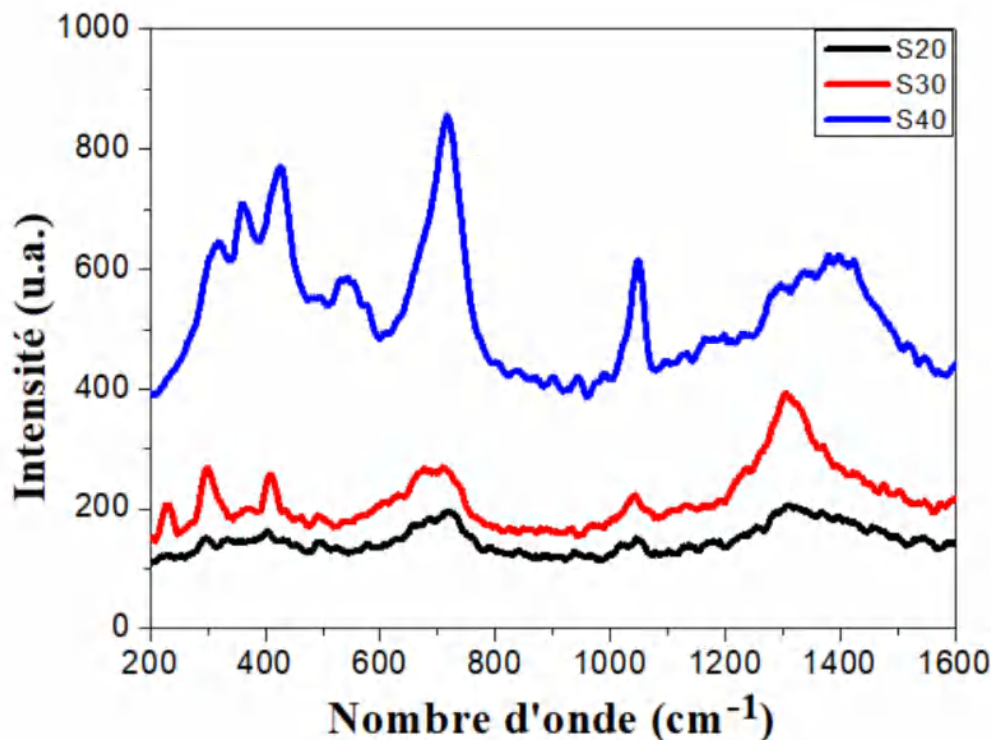


FIGURE 3.3 – Spectres Raman en superposition des poudres obtenues S20, S30 et S40.

La distinction des phases par micro DRX et/ou micro Raman n'est toujours pas facile du fait de la faible cristallinité, de la structure cristallographique proche et de la formule chimique entre Feroxyhyte ($\delta - FeOOH$) et ferrihydrite ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) [55]. Une faible bande d'absorption vers 700 cm^{-1} est attribuée aux hydroxydes de Fe amorphes comme la ferrihydrite [55,56], l'hématite défectueuse (protohématite) [57] ou la goethite amorphe [58]. L'intensité Raman augmente proportionnellement au volume OLE ajouté. Un décalage des raies Raman entre les échantillons obtenus S20, S30 et S40 est dû à la taille des particules. Il a également été rapporté par D. Neff et al. [57] que la bande détectée à 700 cm^{-1} pourrait être attribuée à la maghémite, au feroxyhyte ou à la ferrihydrite avec une structure mal cristallisée. Les spectres Raman de S20 et S30 présentent des pics à 228, 297 et 408 cm^{-1} , qui sont attribués à l'oxyde de Fer de structure hématite, présent dans les deux poudres. Par conséquent, la spectroscopie Raman de S40 présente des bandes supplémentaires situées à 318, 358 et 427 cm^{-1} et décalées vers une longueur d'onde élevée par rapport à celles observées dans les échantillons S20 et S30. Ce décalage est lié à un changement des modes de vibration des molécules analytiques. Différents chercheurs ont expliqué que tant que la présence d'hématite était à une longueur d'onde inférieure; au dessous de 500 cm^{-1} , le déplacement des pics

Raman vers les hautes longueurs d'onde est dû à l'apparition d'une transformation [58]. En comparant les spectres Raman de tous les échantillons étudiés, le large pic d'environ 700 cm^{-1} devient plus élevé avec l'augmentation du surfactant OLE où l'hydroxyde de Fer $\delta - FeOOH$ devient significatif.

3.1.4 Spectroscopie infrarouge FT-IR

Les données FTIR sont collectées pour les poudres obtenues S20, S30 et S40 à l'aide de pastilles de KBr dans la plage de nombres d'ondes [$400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$] (Figure 3.4). Tous les échantillons préparés présentent les mêmes bandes d'absorption. S20 (hydrohématite) agit comme un hydroxyde à cause des composants hydroxyle provenant de l'OLE. Les groupes hydroxyles stoechiométriques ($\nu 1$) et non stoechiométriques ($\nu 2$) sont hérités de la structure de la goethite $FeOOH$, ce qui est conforme aux résultats de la diffraction des rayons X. Par conséquent, les bandes d'absorption de S20 se superposent avec celles de S30 et S40 en raison de la présence de groupes fonctionnels hydroxyle dans les structures correspondent aux trois échantillons. La première bande à 450 cm^{-1} est attribuée principalement au mode de vibration d'étirement Fe-O dans la structure hydroxyde $FeOOH$ [104]. Ce pic peut être attribué à la présence à la fois de $\gamma - Fe_2O_3$ et de $\delta - FeOOH$ [104]. Les échantillons montrent un épaulement vers 3300 cm^{-1} , qui est attribué au groupement hydroxyle (étirement O-H) lié à la structure des hydroxydes de Fe. Une bande à 1380 cm^{-1} est attribuée à l'étirement Fe-O [105] et une bande qui apparaît vers 1630 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion O-H des molécules H_2O adsorbées [106]. La phase goethite est formée lorsque le précurseur de départ utilisé lors de la synthèse est le Fer Nitrate $Fe(NO_3)_3 - 6H_2O$ (ce qui est le cas dans notre étude), au lieu de ferrihydrite lorsque $FeCl_3$ est le précurseur utilisé [107].

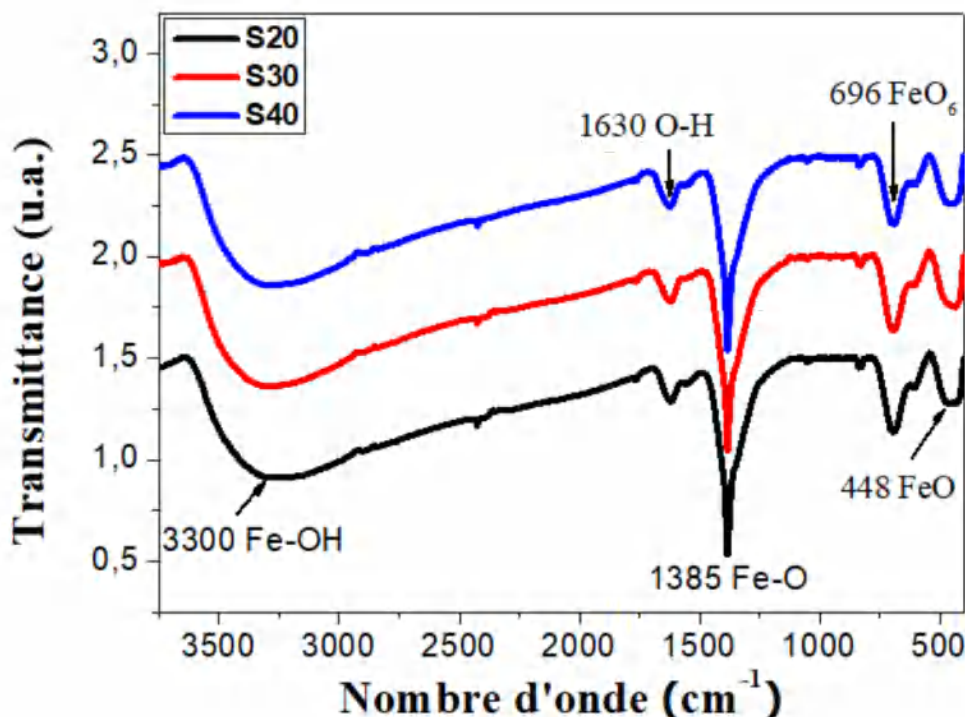


FIGURE 3.4 – Spectres infrarouge FT-IR des sous produits préparés S20, S30 et S40.

3.1.5 Spectrométrie photoélectronique X XPS

Les spectres survey XPS des trois produits sont montrés dans la figure 3.5. Afin de distinguer s'il y a une différence entre les trois spectres, il va falloir séparer du survey, les deux spectres O1s et Fe2p et les déconvoluer afin de récupérer les pics en superposition.

Les spectres XPS Fe2p des poudres obtenues sont représentés dans la figure 3.6. Ils montrent un décalage important des raies Fe2p entre les trois poudres. Les positions Fe2p_{1/2} et Fe2p_{3/2} sont situées à 712,90 et 726,45 eV pour S20 et faiblement décalées vers une faible énergie de liaison pour l'échantillon S30 (712,53 et 726,08 eV). Le spectre Fe 2p S40 présente Fe2p_{1/2} et Fe 2p_{3/2} à 714 et 727 eV, respectivement. Ainsi, on observe un décalage important entre S30 et S40 qui est principalement dû à la présence d'oxygène dans la phase préparée. Plus le composant oxygène est important, plus l'énergie de liaison l'est. L'intensité est également directement liée au nombre d'atomes dans l'état chimique. Ainsi, les pics de Fe2p avec des énergies de liaison de 712, 726 eV correspondent à Fe(III) [59].

En vue d'enrichir la discussion précédente, les spectres O1s des trois produits S20, S30 et S40 sont déconvolués pour pouvoir déterminer tous les niveaux d'énergie possible (figure 3.7).

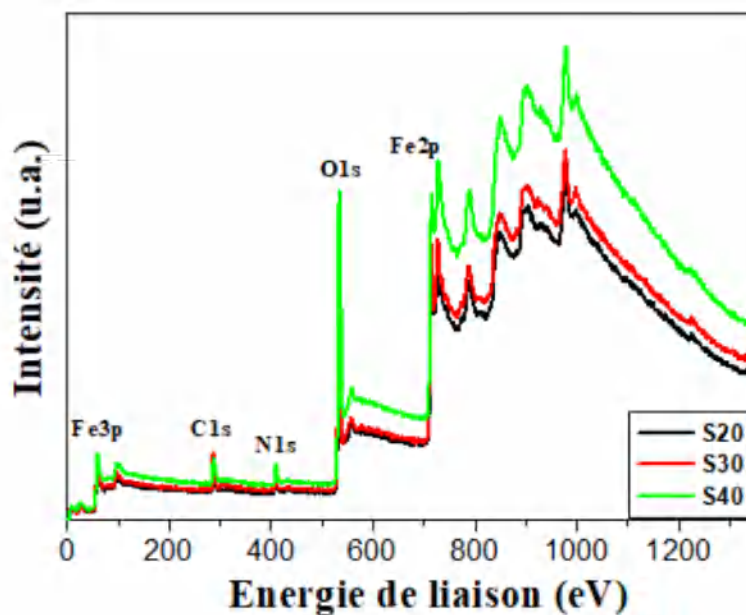


FIGURE 3.5 – Spectres XPS globaux des trois sous produits sans traitement thermique.

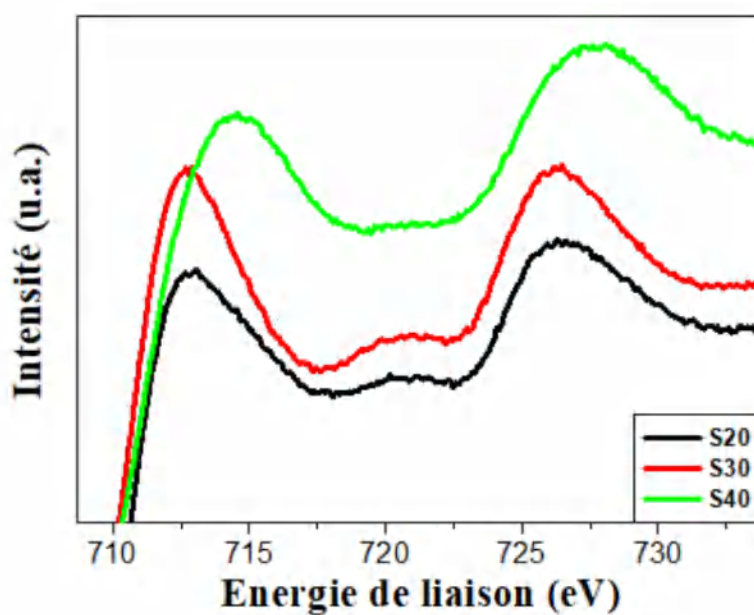


FIGURE 3.6 – Spectres Fe2p des trois sous produits préparés

Le pic O1s pour les trois échantillons est situé à 531 eV qui est attribué à l'oxygène hydroxyle. La courbe S30 O1s est légèrement décalée vers une énergie de liaison négative, ce qui peut être dû à la formation de la phase Feroxyhyte (FeOOH) qui contient moins de fonctions OH [60]. Par conséquent, un passage remarquable à une énergie de liaison positive

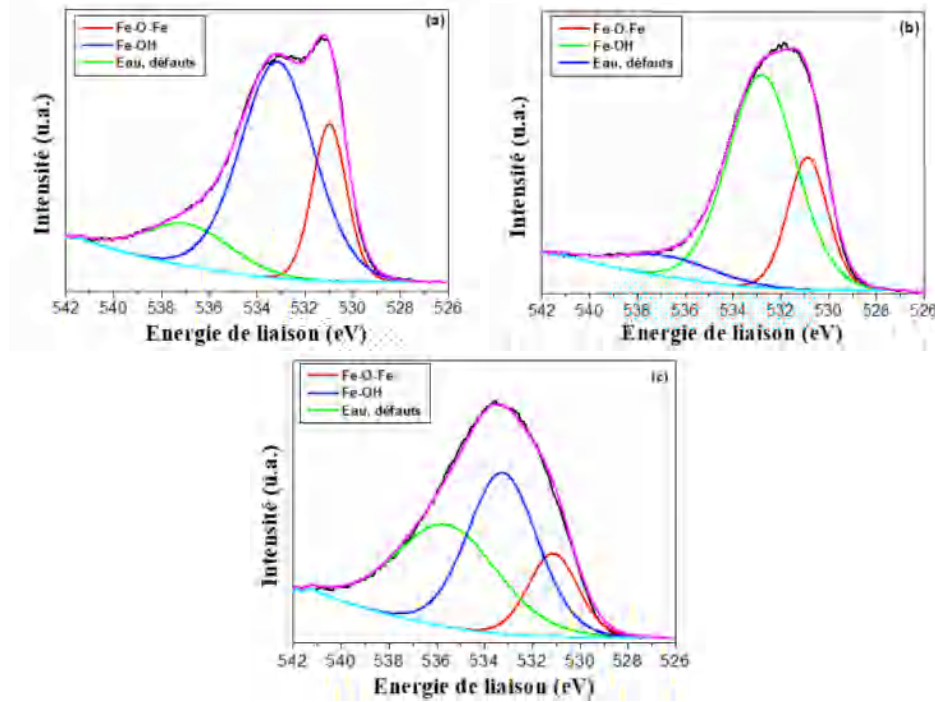


FIGURE 3.7 – Spectres O1s des trois produits préparés : a-S20, b-S30 et c-S40.

liée à la poudre de S40 peut être dû à l'excès du groupe hydroxyle et, par conséquent, à la formation de $\delta - FeOOH$ pur. Le spectre d'oxygène O1s est déconvolué en trois pics situés à 531, 532 et 533 eV et liés au groupe hydroxyle Fe-O en particulier des molécules d'eau adsorbées et Fe-OH, respectivement [61-63]. La détection de la fonction OH sur la surface suggère que l'état des échantillons étudiés est l'hydroxyde de Fer (FeOOH) [64]. L'eau, les défauts et l'hydroxyde adsorbé sont situés dans les échantillons d'hydroxyde de Fe obtenus, comme cela est résumé dans le tableau 3.2. Ainsi, l'oxygène peut devenir plus ou moins négatif (le niveau du noyau se déplace vers une énergie plus faible); ce décalage peut être corrélé aux variations de densité de charge de l'oxygène dans la bande VB (bande de valence) comme décrit par Bagus et Bauschlicher [65]. Cela donne lieu à la propriété non stoechiométrique de la protohématite synthétisée qui devrait être la phase la plus formée dans l'échantillon S20 tel que obtenu. Généralement, le décalage obtenu dans la courbe O1s est lié à l'oxygène dans l'hématite et à l'hydroxyle dans FeOOH [66].

En conclusion, la goethite se forme lorsque le Fer réagit avec la molécule d'eau. Par conséquent, le protohématite (hématite non stoechiométrique) est facile à trouver en raison de l'incorporation d'ions hydrogène.

La goethite se forme toujours juste avant l'apparition de la protohématite.

Récapitulation les valeurs collectés du L_3 , L_2 et du O_{1s} des trois sous produits est donnée dans le tableau 3.2 :

Echantillon	$Fe^{3+}2p_{1/2}$	$Fe^{3+}2p_{3/2}$	Fe-O-Fe	Fe-OH	Eau-Défauts
S20	712,90	726,45	530.83	531.99	537.16
S30	712,53	726,08	530.55	531.71	536.82
S40	714,66	727,46	530.96	532.76	535.81

TABLE 3.2 – Les énergies de liaison des courbes Fe2p et O1s (en eV) des sous produits d’hydroxyde de fer.

3.1.6 Analyse thermogravimétrique ATG

L’analyse thermogravimétrique est utilisée pour démontrer l’emplacement de l’eau dans les échantillons obtenus. Les courbes ATG sont réalisées de la température ambiante (25C) à 500C, comme ci-montré dans la Figure 3.8-a.

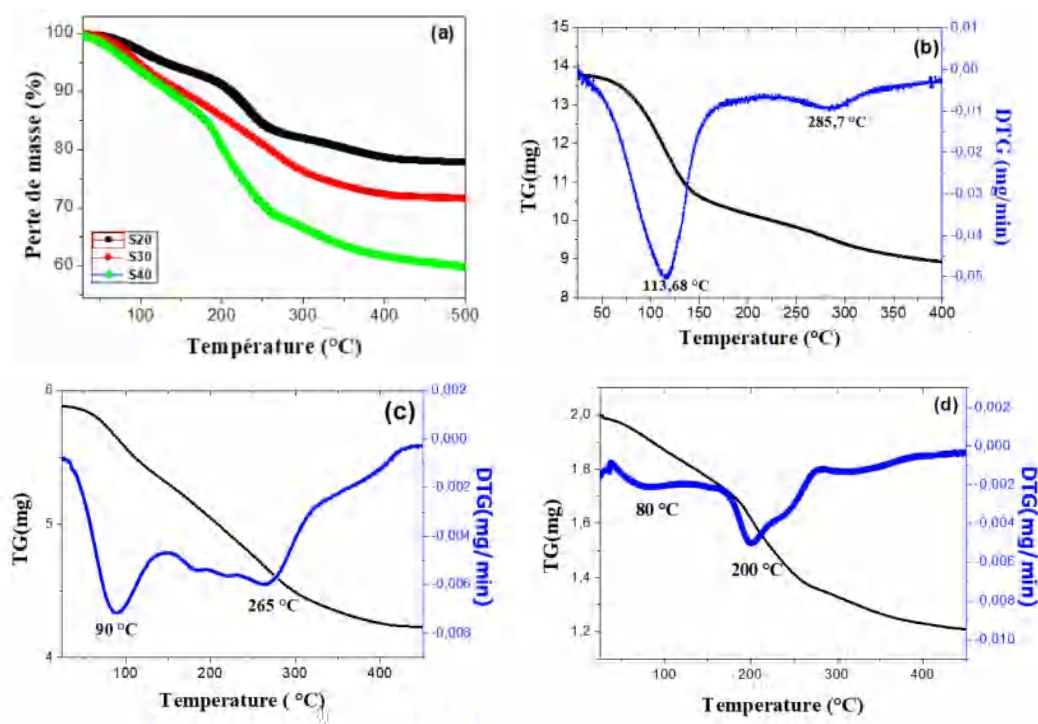


FIGURE 3.8 – Les thermogrammes en superposition (a) des produits d’hydroxyde de fer obtenus S20 (b), S30 (c) et S40 (d) respectivement.

On observe que la perte du poids dans les trois courbes n'est pas linéaire ; des paliers de la variation de masse en fonction du profil de températures. F. Junyu et al [68] ont confirmé que la nature de ces échantillons est l'hydroxyde de Fe $FeOOH$. Le S40 Feroxyhyte $\delta - FeOOH$ présente la perte de molécules d'eau adsorbée la plus élevée par rapport aux échantillons S20 et S30 ; cela est dû au plus grand nombre d'espèces hydroxydes dans le matériau provenant de 40 ml de volume OLE. Cela peut se refléter dans la disponibilité de sites plus actifs parmi les autres hydroxydes de Fe, comme cela a été étudié par F. Junyu et al [67]. De plus, les molécules d'eau adsorbées ont tendance à se dissocier en OH formant des espèces hydroxydes avec la surface du métal et en ions H^+ qui forment également des fonctions OH avec des sites oxygène [??]. L'incorporation de protons de H^+ est la cause principale de la métastabilité de l'hématite et forme la protohématite confirmée par l'analyse DRX.

Brièvement, la stoechiométrie et la non-stoechiométrie des échantillons étudiés sont la principale cause de différence entre les hydroxydes. Les courbes montrées en figures 3.8 b-d peuvent être divisées en deux étapes ; la première étape est comprise entre 25 et 150C, où les échantillons d'hydroxydes de Fer perdent les molécules adsorbées à la surface. La seconde phase concerne la décomposition de l'hydroxyde de Fe en hématite stable $\alpha - Fe_2O_3$. Cette dernière étape se situe dans la plage de température de 150 à 300 C. Les courbes S30 et S40 montrent de légers pics qui peuvent être attribués à la transformation rapide des hydroxydes de Fe (Feroxyhyte) en protohématite (transitions de phase discutées par Maciag et al. [54]) avant d'atteindre la phase d'hématite pure après la décomposition thermique.

3.1.7 Mesure de la surface spécifique

L'analyse de la surface spécifique a été utilisée pour déterminer les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 de chaque sous produit d'hydroxyde de fer (3.9) et donc mesurer leur surfaces spécifiques estimées par rapport à la quantité d'Azote adsorbé. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

Les isothermes sont classés dans le type IV selon la convention IUPAC. Les courbes présentent une hystérésis de boucle à haute pression relative P/P_0 dans la gamme [0.8 - 1.0], indiquant l'existence de la mésoporosité entre les nano-branches assemblées dans le matériau

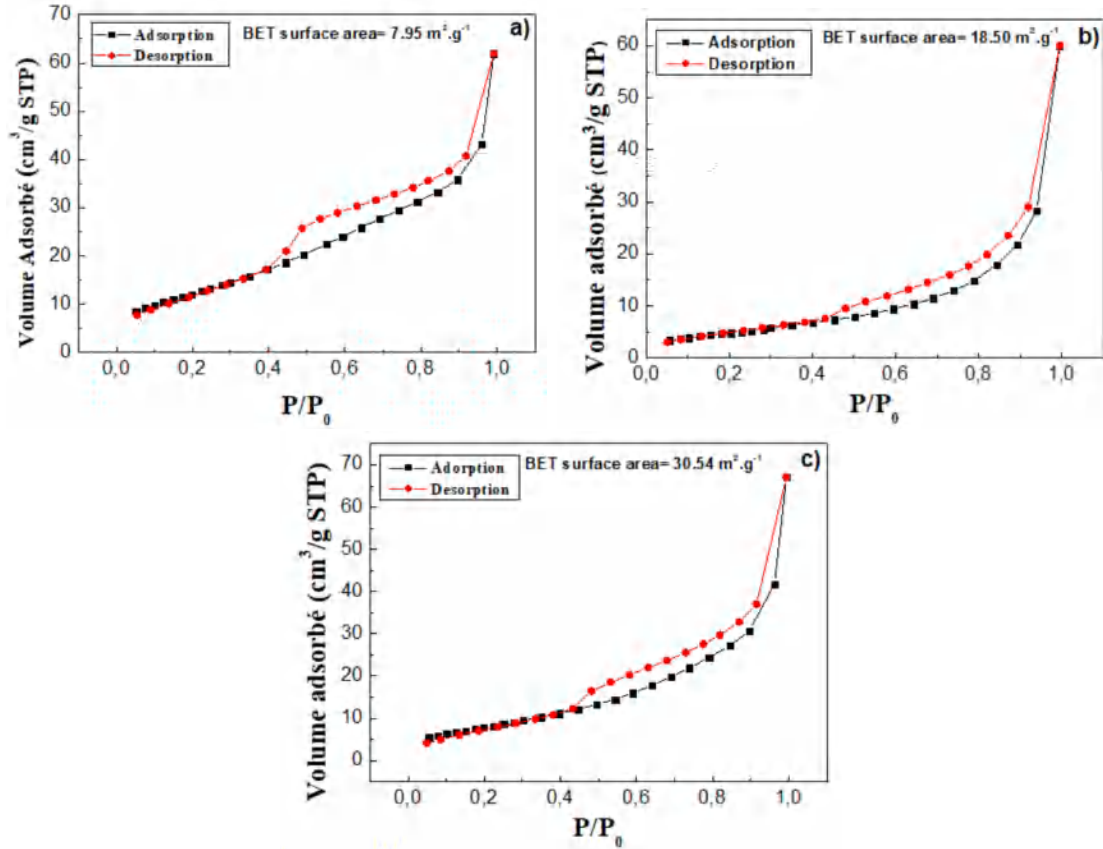


FIGURE 3.9 – Les isothermes adsorption/désorption a-c récoltés par l’analyse des trois produits a-S20, b-S30 et c-S40 respectivement.

[??].

Afin d’éliminer les gaz et l’eau qui peuvent être adsorbés à la surface, les échantillons ont été conservés dans la chambre à vide et sont chauffés à 50 C deux fois. Les mesures BET ont été prises à 120 C pendant 10 h. La surface spécifique est de l’ordre de 7,95, 18,50 et 30,54 m²/g correspondant aux trois poudres de l’étude S20, S30 et S40 respectivement. Par conséquent, la surface spécifique augmente en augmentant le volume d’OLE utilisé, ce qui aide à la formation d’hydroxyde de Fer stable avec une structure de surface homogène. Cela peut être lié à la transition entre phases d’hydroxydes de fer. De plus, l’augmentation de la surface est liée aux changements structuraux, confirmés par XRD, spectroscopie Raman, FTIR, SEM et XPS. Tous ces changements sont dus à l’effet de la concentration d’OLE sur la synthèse d’hydroxyde de Fer.

3.1.8 Analyseur de gaz résiduels RGA

A l'aide d'un détecteur de gaze résiduel placé dans un système de dépôt d'agrégat sous ultravide, on a pu identifier les espèces de gaz qui sont présents dans un système à ultravide de l'ordre de 10^{-8} Torr. Le spectre en figure 3.10 est le Survey de la détection de gaz résiduels des trois sous-produits en superposition avec le spectre de vacuum base (Vac base) comme référence.

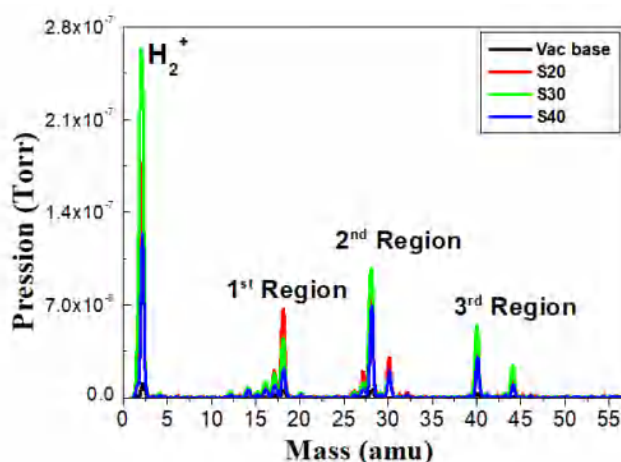


FIGURE 3.10 – Pression en Torr des espèces chimiques détectées en fonction de leur masses atomiques des sous-produit d'hydroxyde de fer.

L'applicabilité d'une telle technique s'appuie sur trois facteurs majeurs : sensibilité, résolution et la vitesse de balayage.

Le détecteur RGA fonctionne en ionisant les gaz pour créer des ions avant de déterminer leur masse. L'analyseur capte cette émission et il la traduit en signature sur spectre en fonction de sa masse.

Les résultats des spectres de la figure 3.10 sont divisés en trois régions pour obtenir une bonne visibilité de la composition du gaz résiduel comme-ci montré dans la figure 3.11. Les échantillons ont été placés dans une chambre à ultra-vide et ils sont chauffés progressivement. Les figures 3.11 affichent les réponses collectées à partir de l'analyseur de gaz résiduel pendant le chauffage des trois sous-produits S20, S30 et S40, respectivement. Ils montrent les composants de dégazage des échantillons étudiés. Les molécules de dégazage ont été identifiées à l'aide du NIST Chemistry Web Book [70]. La première région de la figure 3.11 montre N_2 ,

O_2 , H_2O et un fragment d'eau (tel que des groupes hydroxyle OH) et d'eau. Les régions 2 et 3 de la figure 3.11 montrent des composants d'hydrocarbures provenant du reste de l'OLE. La présence d'ions OH confirme la formation d'hydroxyde de Fe dans tous les échantillons obtenus. La molécule d'eau existe dans tous les échantillons. La poudre S20 donne la haute intensité due peut-être à la présence d'hématite hydratée. L'échantillon S40 correspond à la phase Feroxyhyte ($FeOOH$) et indique une faible intensité d'eau adsorbée. Les spectres indiquent le composant N_2 du métal à base de précurseur utilisé tel qu'il a été trouvé par la technique XPS.

Les composants hydrocarbures détectés proviennent de l'extrait de feuilles d'olivier puisque le traitement thermique prouve la formation de nanoparticules d'hématite cristallisées pures.

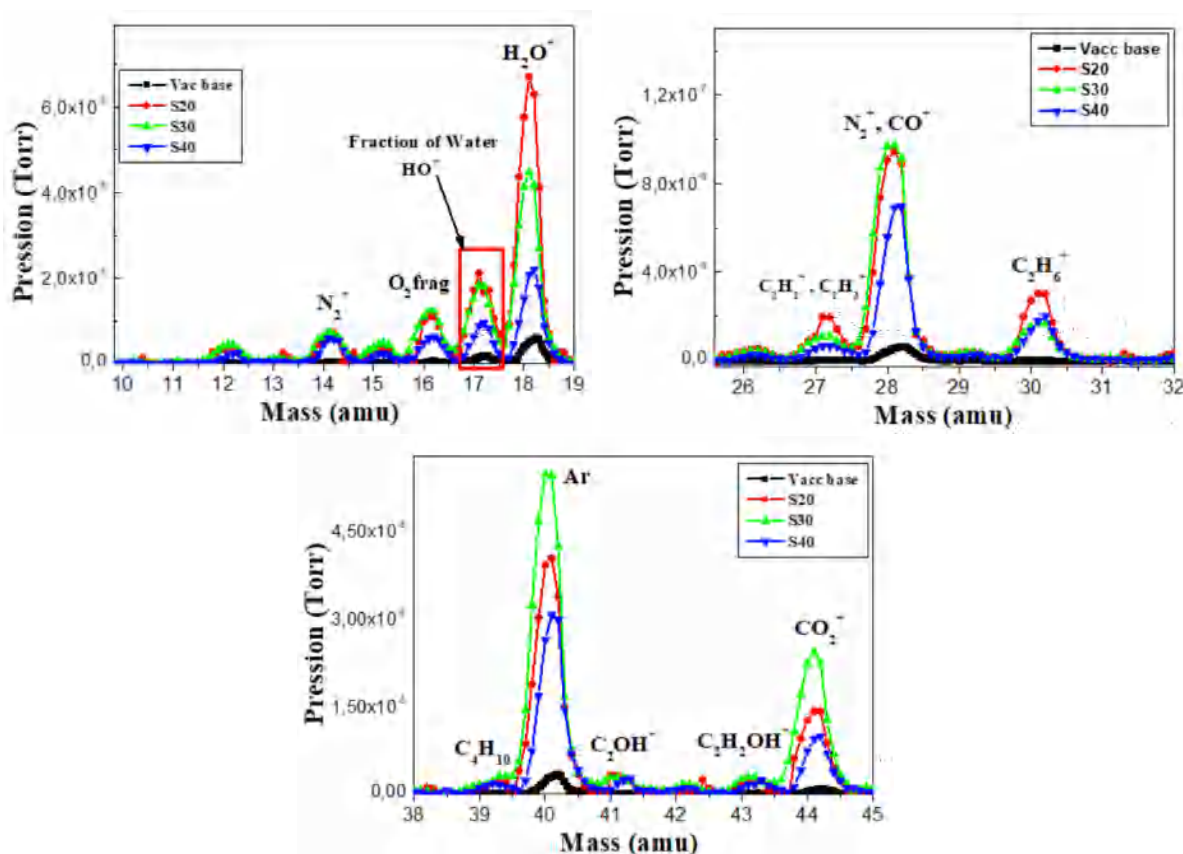


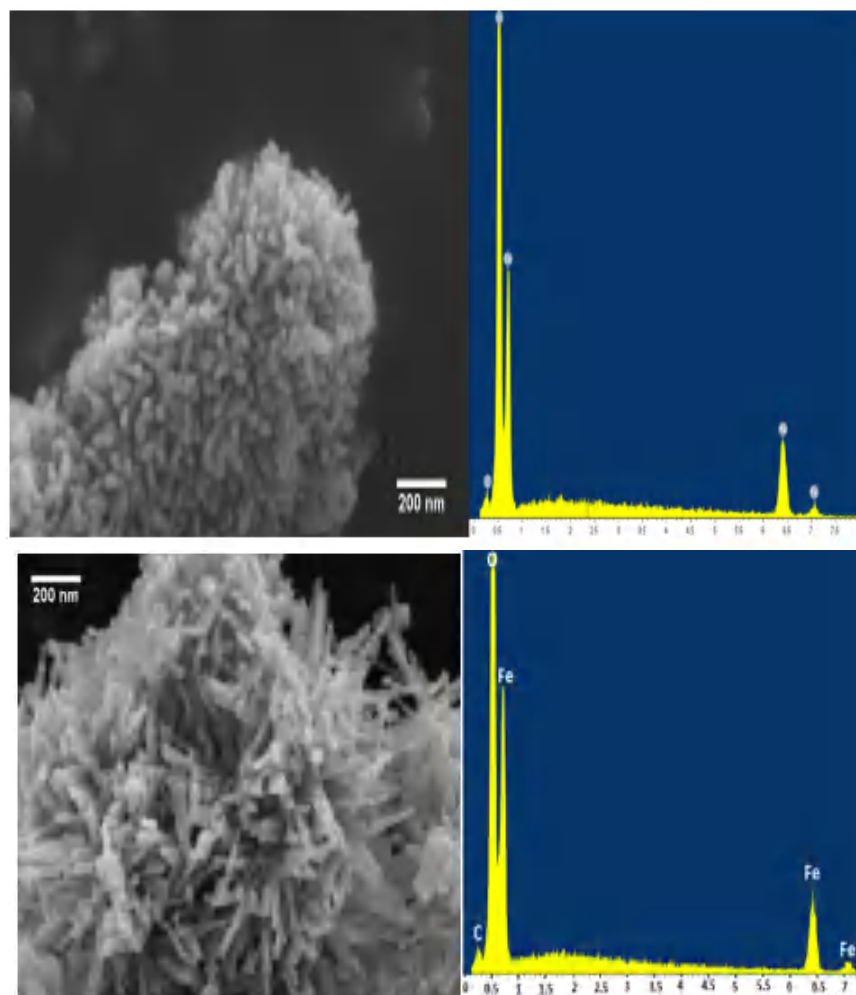
FIGURE 3.11 – Pression en Torr des espèces chimiques détectés en fonction de leur masses atomiques pendant l'analyse par RGA des sous-produit d'oxyde de fer.

3.2 Caractérisations des nanoparticules d'oxyde de fer de type hématite $\alpha-Fe_2O_3$

Dans cette second phase de ce chapitre, nous allons étudier les produits finaux des produits S20, S30 et S40 après une élaboration en température fixée à 400C pendant une heure. Les résultats sont assez différents de ceux qui sont étudiés précédemment à cause de l'ffet de la température.

3.2.1 Microscope électronique à balayage MEB

Les Figures 3.12 présentent les illustrations et les spectres EDX accordés des produits finaux après le passage des échantillons S20, S30 et S40 à un recuit à 400°C pendant 1 heure.



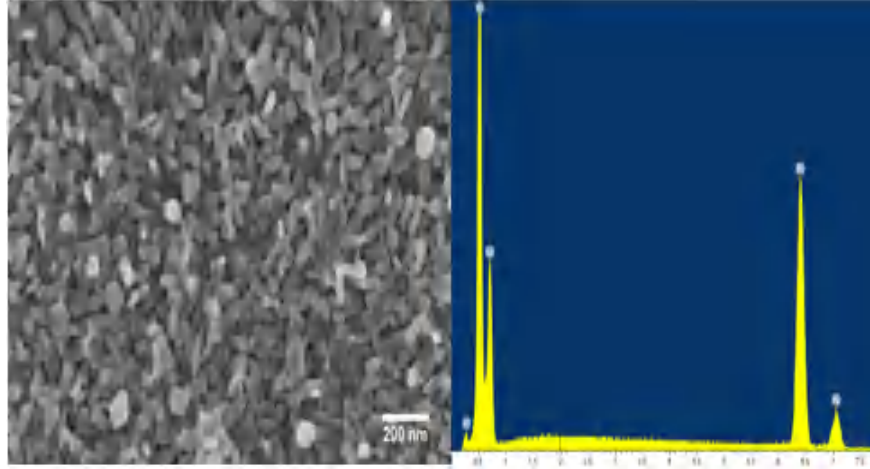


FIGURE 3.12 – Les images MEB accordées aux spectre EDX des poudres calcinées obtenu après le traitement thermiques des sous-produits S20, S30 et S40

La température de calcination choisie permet d'assurer la formation de la phase hémaitite et d'éliminer le résiduel et le rest de l'extrait OLE. L'analyse morphologique montre que les nanoparticules produites, de forme sphérique régulière, bien cristallisés, et de taille relativement monodisperse entre 30 et 50 nm. La phase formée et sa morphologie dépendent fortement de la température maintenue pendant la calcination. La composition chimique obtenue à l'aide de spectroscopie EDX confirme la présence d'oxygène et de fer dont les proportions attendues par la stœchiométrie ciblée, rapport de 2 :3 entre fer et oxygène, indiquant que la phase formée est bien de l'hématite pure (Tableau 3.3).

Echantillon	Elément	% atomique	% poids
Fe_2O_3 (20ml)	C, O, Fe	3.63, 59.59, 36.78	1.43, 31.25, 67.32
Fe_2O_3 (30ml)	C, O, Fe	2.63, 60.37, 37.00	1.03, 31.53, 67.44
Fe_2O_3 (40ml)	C, O, Fe	6.03, 57.63, 36.34	2.40, 30.49, 67.12

TABLE 3.3 – Valeurs collectés par EDX des proportions de : Fe, C, et O des NPs d'oxyde de fer.

D'autres conditions de synthèse peuvent mener à la présence d'autres types d'oxydes comme la magnétite Fe_3O_4 , par exemple. La présence de carbone sous forme résiduel, provenant de la matière organique.

Il est possible d'éliminer complètement ces impuretés de carbone en augmentant la tem-

pérature de recuit comme a été étudié par J. Sharmila [71], mais cela peut entraîner un changement des propriétés structurales du matériau.

La reproductibilité, et les rendements obtenus sont excellents. Le rapport entre les proportions du fer et de l'oxygène indique la formation de l'hématite Fe_2O_3 .

3.2.2 Diffraction des rayons X DRX

Les spectres obtenus 3.13 décrivent les diffractogrammes des poudres d'oxyde de fer Fe_2O_3 . Cette mesure révèle le bon taux de cristallinité de la phase hématite obtenue, décrite par une structure hexagonale de groupe d'espace R3c avec les paramètres $a = 5.035 \text{ \AA}$, $c=13.74 \text{ \AA}$ (fiche JCPDS N33-0664).

Tous les pics des spectres montrent que la phase de l'hématite formée est pure et qu'il n'y a aucune trace d'autre phase d'oxyde ou d'hydroxyde de fer [72]. De plus, tous les pics ; notamment ceux avec les plans : 012, 104, 110, 113, 024 et 116 ont également pu être comparés aux données rapportées par Schwertmann [30].

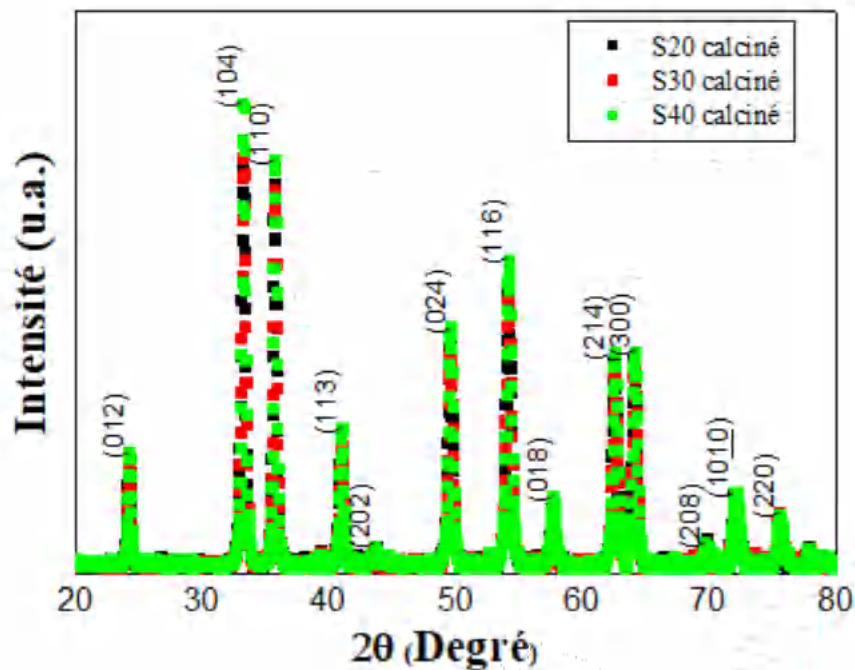


FIGURE 3.13 – Spectres DRX des trois poudres d'oxydes de fer Fe_2O_3 .

En outre, l'intensité relative du pic (104) par rapport au pic (110), indique une direction préférentielle des nanostructures préparés [30,73]. Cela peut expliquer également l'agglomé-

ration préférentielle en fibre observée en microscopie électronique.

3.2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est souvent utilisée pour identifier la phase de l'oxyde de fer de type Hématite.

La phase alpha cristalline de l'oxyde de fer dans une structure de type Corundum est caractérisée par sept lignes de phonons [74]. Le spectre représenté en figure 3.14 montre le spectre Raman de la phase hématite.

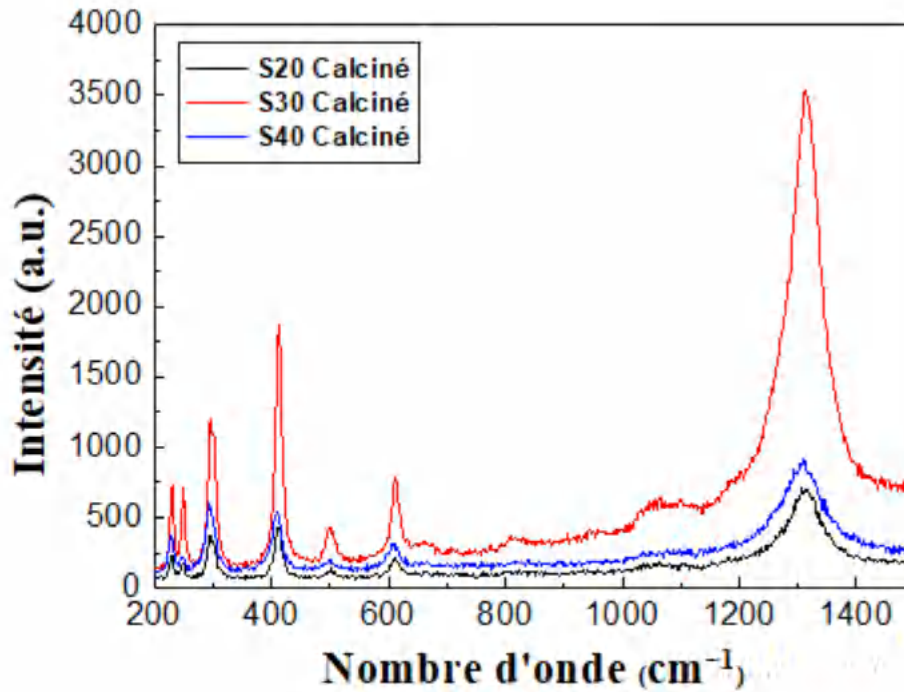


FIGURE 3.14 – Spectres Raman des trois poudres d'oxyde de fer de type hématite.

Toutes les bandes Raman attendues pour la structure hématite cristalline sont présentes dans les trois spectres correspondant aux trois poudres préparées. Six bandes Raman actives parmi les sept raies prédites par la théorie des groupes ont été observées avec des intensités pratiquement identiques :

Deux modes A_g (225.5 et 495.9 cm^{-1}) et quatre modes E_g (245.6 , 292.3 , 409.3 et 612.8 cm^{-1}) [75].

Les résultats de la spectroscopie Raman sont en corrélation avec les résultats trouvés précédemment.

3.2.4 Spectroscopie Infrarouge FTIR

La spectroscopie IR à transformée de Fourier a été utilisée pour l'investigation de la composition chimique de la surface des produits calcinés à 400°C. La figure 3.15 montre les signatures collectées par les trois sous-produits traités thermiquement. Les larges bandes d'absorption environ 3451 cm^{-1} et 1613 cm^{-1} indiquent la présence d'une faible concentration de l'eau et du groupe hydroxylique absorbés [77]. Les bandes détectées à 463 cm^{-1} et 533 cm^{-1} sont assignées aux modes stretching et de vibration de Fe-O de la phase alpha Fe_2O_3 , respectivement [77-79].

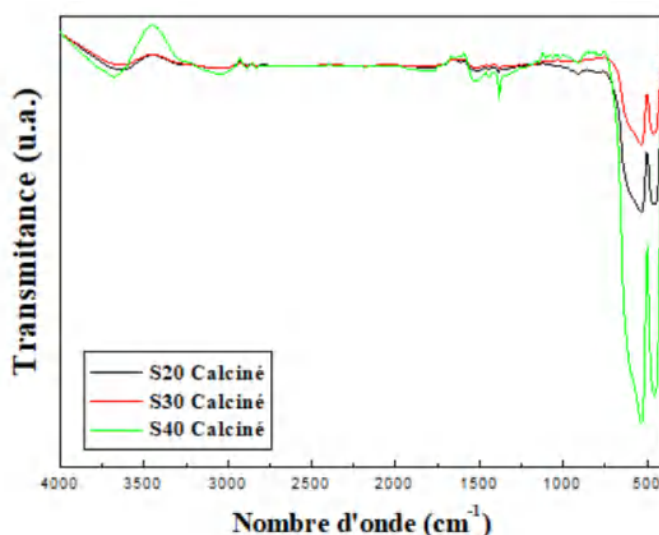


FIGURE 3.15 – Spectres Infrarouge des trois poudres d'oxyde de fer préparés de type hématite.

3.2.5 Spectrométrie Photoélectronique X XPS

La figure 3.16 montre les spectres XPS globaux (de 0 à 750 eV) des trois poudres de nanoparticules d'oxydes de fer produites, qui confirment la présence et la bonne stoechiométrie des éléments : fer, oxygène et carbone. Les pics $\text{Fe}3s$ et $3p$ sont beaucoup moins intense que les pics $\text{Fe}2p$ et $\text{O}1s$ et difficile donc à exploiter.

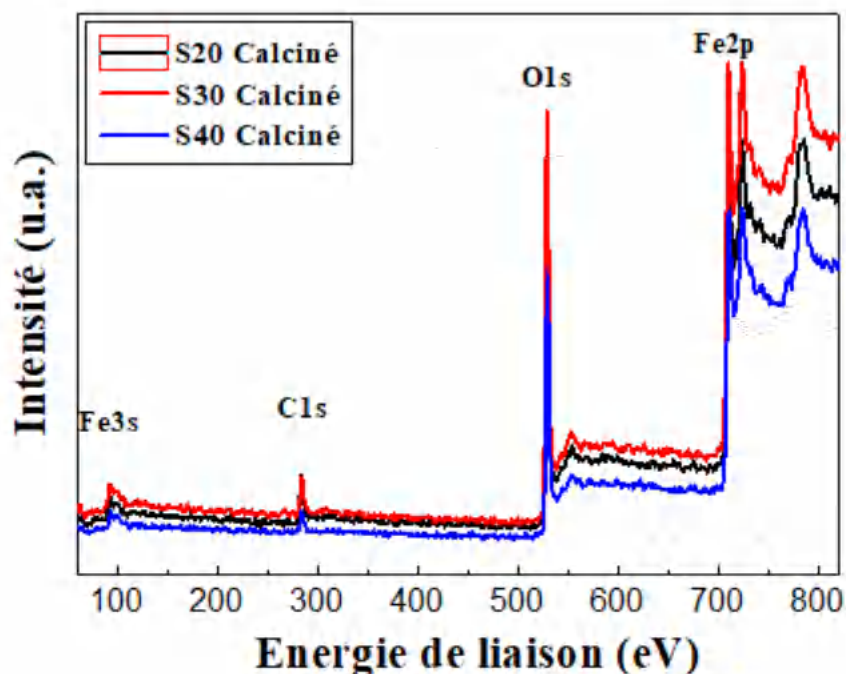


FIGURE 3.16 – Survey XPS des trois poudres calcinés à 400°C pendant 1h

On retrouve la valeur 530 eV pour le pic principal de l'oxygène sur l'échelle des énergies de liaison, ce qui corrobore les travaux publiés par T. Yamashita et al [80]. Les courbes Fe2p dans la figure 3.17 montre les deux pics de Fe2p_{1/2} et Fe2p_{3/2} à environ 724.6 eV et 711.2 eV (BE= 13.4 eV) respectivement. Cette écart sur l'énergie de liaison est caractéristique de l'état d'oxydation Fe³⁺ [81]. De plus, les pics satellites spin-orbite « satellite shake up » sont localisées à des valeurs d'énergies 719.2 eV et 732.8 eV, cela est également attribué à l'état d'oxydation 3+ des ions de Fe dans la phase α – Fe_2O_3 [80,81].

En faisant la déconvolution d'un spectre O1s en vue de distinguer les pics en superposition (figure 3.18) , trois pics sont apparus : un pic à 530.2 eV dû aux ions O²⁻ présentent à la surface de l'oxyde. Un deuxième pic est localisé à 531.2 eV correspond au groupe OH de surface de l'oxyde [82]. Enfin, le troisième pic à 532.5 eV est associé aux lacunes d'oxygène dans l'hématite [83].

Les courbes des régions Fe2p et O1s indiquent donc que les états de valences sont Fe³⁺ et O²⁻, respectivement. En combinant toutes les résultats de caractérisations structurales et morphologiques, on confirme la formation d'agrégats moléculaires de la phase alpha pure d'oxyde de fer Fe_2O_3 exclusivement.

D'après les résultats obtenus, nous sommes en mesure de valider le procédé de synthèse et

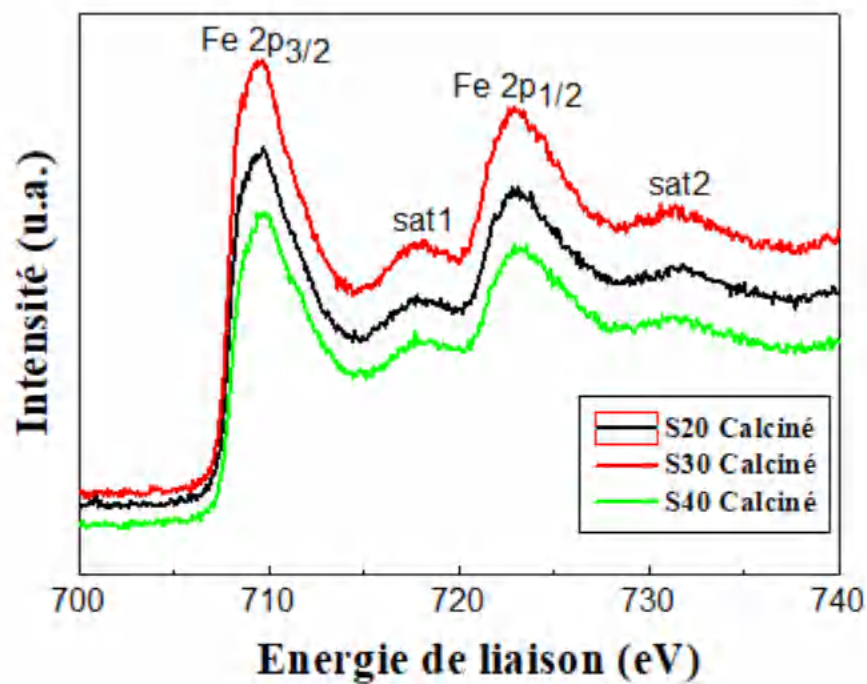


FIGURE 3.17 – Spectre Fe2p des trois poudres de NPs d’oxyde de fer obtenues traitées à 400°C pendant 1h.

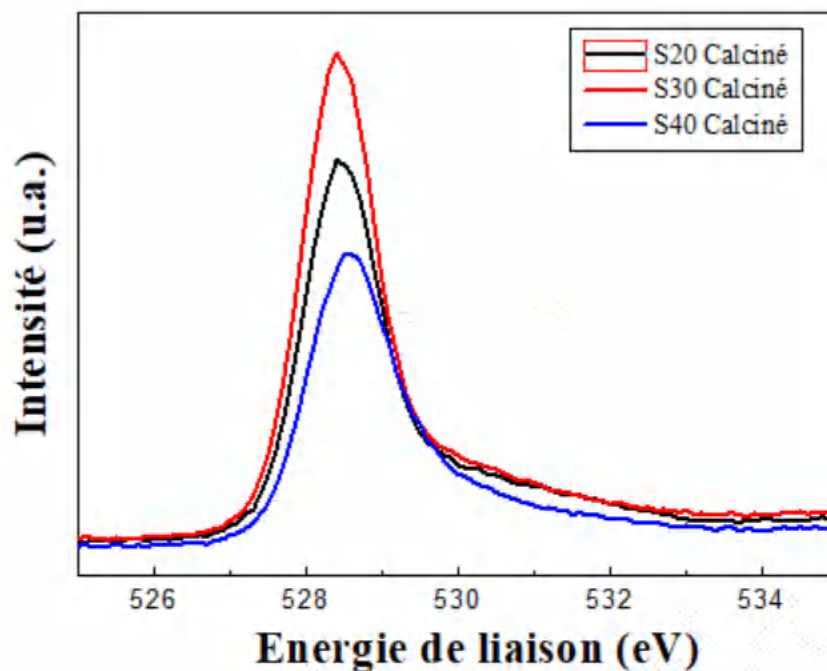


FIGURE 3.18 – Spectres O1s des trois poudres d’hématites traités à 400°C pendant 1h

donc montrer que l’utilisation de l’OLE comme étant agent réducteur est possible et efficace. Dans le tableau 3.4 ci-dessous, les valeurs collectés des énergies de liaisons des trois poudres

préparées d'oxyde de fer.

Echantillon	$\text{Fe}^{3+}2p_{3/2}$	sat 01	$\text{Fe}^{3+}2p_{1/2}$	sat 02	O^{2-}
S20 Calciné	711,3	719.2	724.4	732.9	529.98
S30 Calciné	711.2	719.4	724.6	732.8	530.2
S40 Calciné	711.3	719.4	724.8	732.8	530

TABLE 3.4 – Les énergies de liaison des courbes Fe2p et O1s (en eV) des NPs d'oxyde de fer

3.2.6 Microscope électronique en transmission MET

L'objectif de cette analyse est en plus de la confirmation des propriétés structurales de nos échantillons, de remonter à la manière dont oxygène et fer sont disposés dans les nanoparticules (structures de type $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$ ou alors ségrégation des espèces).

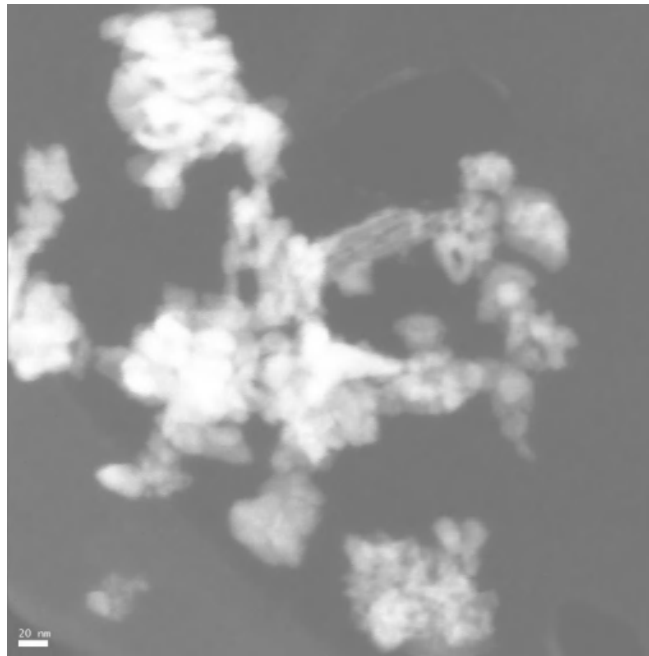


FIGURE 3.19 – Image par microscope électronique en transmission à faible grossissement des NPs d'oxyde de fer

De même l'observation de défauts structuraux (présence des impuretés, ou vacances, dislocations, ...) ou encore de l'organisation de grains polycristallins dans l'agglomération nous

auraient permis une caractérisation structurale beaucoup plus fine.

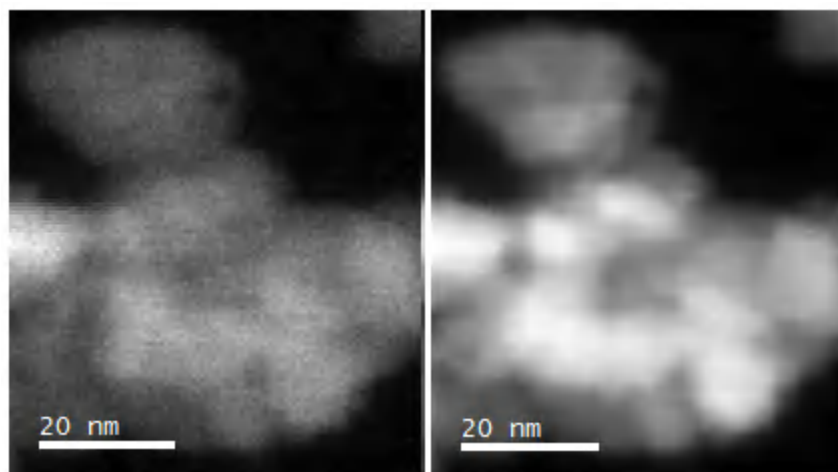


FIGURE 3.20 – Image STEM-HAADF des NPS d’oxyde de fer

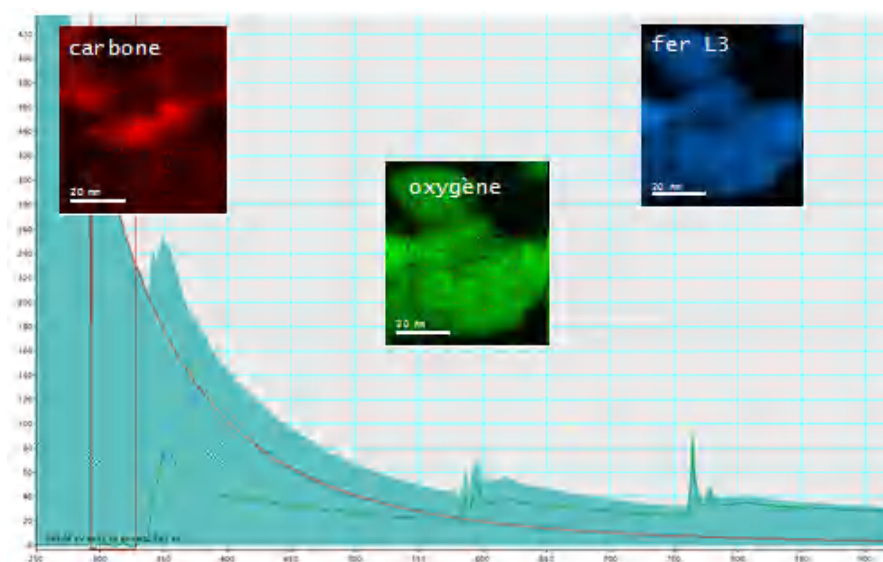


FIGURE 3.21 – Spectre EELS et cartographies individuels de fer, carbone et oxygène de la zone sondée.

L'image en figure 3.19 confirme bien l'image obtenue par microscope électronique en transmission de l'échantillon S30 après recuit, les nanoparticules d'oxyde de fer sont d'une forme sphérique en agglomération à cause de l'effet de la température. Les images HAADF et les mesures EELS associées avec les cartographies chimiques sont représenté en figures 3.20 et 3.21 respectivement.

Ces mesures ne permettent pas une résolution atomique et une analyse structurale plus fine, mais elles permettent de mettre en évidence, qu'il n'y a pas de phénomènes de ségrégation, et que l'on a bien à faire à des agrégats moléculaires. De même, le carbone résiduel provient bien de reste organique de la synthèse. Il reste encore des radicaux COOH sans doute, mais en très faible quantité.

3.2.7 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Il est établi que trois types de transitions se produisent dans le spectre d'absorption optique des substances Fe^{3+} :

- La transition Fe^{3+} du ligand au champ ou des transitions d-d.
- les transitions de transfert de charge du ligand Fe^{3+} au métal,
- Les excitations de paires résultant de la simultanéité de deux cations Fe^{3+} voisins couplés magnétiquement.

La figure 3.22 montre les spectres de transmittance des trois poudres d'hématite préparées. Les spectres comportent trois nombres d'ondes dans les environs de 358, 424 et 550 nm.

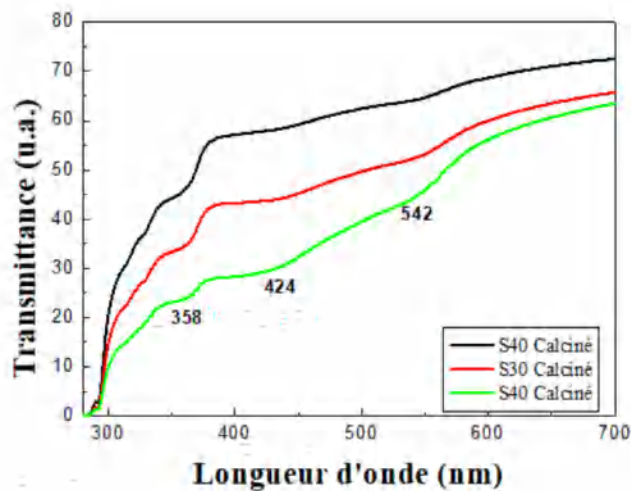


FIGURE 3.22 – Spectres de transmittance des trois poudres de l'hématite traités à 400°C pendant 1h.

L'absorption à environ 540-580 nm (2.29-2.13 eV) correspond donc au gap de l'hématite Fe_2O_3 (2.2 eV) [84], elle est affectée à la transition du champ du ligand $1A_6 \rightarrow 1T_4$ (G4)

de Fe^{3+} ainsi qu'aux processus d'excitation de la paire $1A_6 + 1A_6 \rightarrow 2T_4 (G_4) + 2T_4 (G_4)$ [85,86].

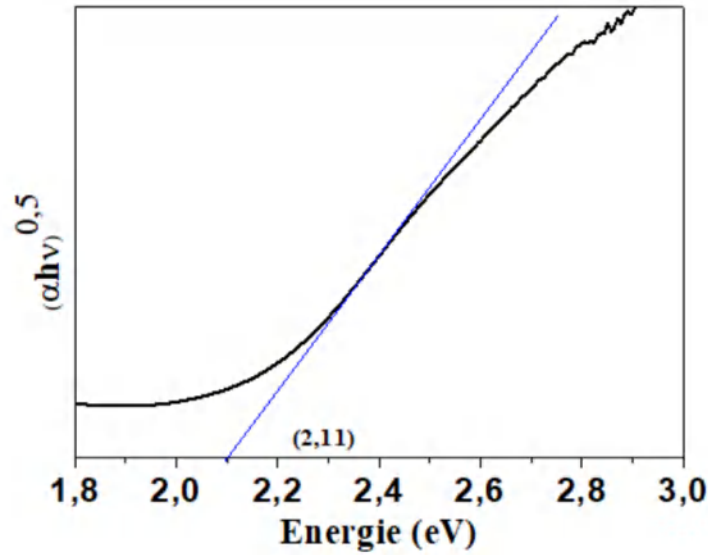


FIGURE 3.23 – Diagramme de Tauc de la poudre (30ml) d'oxyde de fer traité à 400°C pendant 1h.

Les deux autres bandes d'absorption à 430 nm et celle entre 350-380 nm correspondent à des transitions de transfert de ligand à charge de métal " $1A_6 \rightarrow 1E_4$ " et en partie aux contributions des transitions de champ de ligand " $\text{Fe}^{3+} + 1A_6 \rightarrow 2T_4(4D)$ " respectivement [87,88].

La bande interdite optique (E_g) de l'hématite peut être calculée à l'aide des deux équations 3.1 et 3.2 :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)n \quad (3.1)$$

Avec :

$$A = -\ln T \quad (3.2)$$

α est le coefficient d'absorption, A est une constante, $h\nu$ est l'énergie du photon incident et T est le facteur de transmission.

Le préfixe $n = (0.5 \text{ ou } 2)$ correspond respectivement aux transitions de bande directe et indirecte.

Le diagramme de Tauc de la figure 3.23 nous donne des informations sur la bande interdite optique E_g , estimée à 2.11 eV en extrapolant la partie linéaire du graphique à l'axe des x.

Cette dernière est en accord avec la valeur précédente rapportée (2.25 eV) de la transition optique correspond à la longueur d'onde 540-580 eV.

3.3 Effet de la concentration de surfactant OLE

Les feuilles d'olivier sont connues par des composés polyphénols responsables d'un potentiel antioxydant, parmi lesquels l'oleuropéine qui se décompose en hydroxytyrosol hautement polarisé (agent réactif) et en acide élénolique moins polarisable. Les espèces actives biologiques trouvées dans l'extrait de plante agissent comme agent réducteur dans le processus d'élaboration des nanoparticules.

L'augmentation du volume d'OLE a entraîné une augmentation progressive de la surface, où l'utilisation de 20, 30 et 40 ml d'OLE fournit des surfaces de 7,95, 18,50 et 30,54 m²/g, respectivement. Les propriétés structurales et morphologiques sont fortement influencées par la concentration en OLE. La couleur des échantillons s'assombrit en fonction de la concentration en OLE; du jaune au jaune-brun (couleur rouge), cela est dû aux transitions électroniques entre les orbitales 3d de Fe (III) et leur apparition dans les eaux de surface [49].

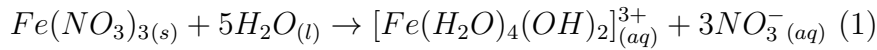
Il est conforme au passage aux énergies de liaison négatives et positives attribuées par la technique XPS. Les images MEB montrent qu'en augmentant la concentration d'OLE, les nanostructures en forme de fil deviennent plus épaisses, ce qui est dû à l'assemblage des fibres entre elles. L'uniformité des images MEB est certainement liée au plus de fonction hydroxyle d'OLE; les nanostructures agglomérées formées se distinguent à forte concentration d'OLE (40ml). Néanmoins, les particules en forme de fil sont plus dispersées à une concentration en OLE plus faible.

À faible quantité d'OLE, le surfactant peut encore réduire les ions Fe. Cependant, il ne protège pas la plupart des nanoparticules de l'agrégation en raison du manque en molécules issues du surfactant vert. Par conséquent, avec S20, la phase goethite superhydre (phase protohématite) se développe à une phase d'hydroxyde de Fer stable avec plus d'extrait d'OLE.

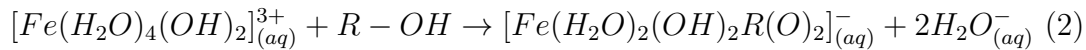
3.4 Etude et proposition d'un mécanisme de formation d'oxyde de fer

Afin de mieux décrire le mécanisme de formation des nanoparticules d'hématite, une analyse de produits intermédiaires a été menée, en caractérisant structurellement, électroniquement et optiquement ces sous-obtenus avant transformation par calcination. Les résultats nous permettent de proposer un mécanisme physico-chimique de formation s'appuyant sur des transformations de phase successives d'hydroxyde de fer avant d'atteindre le produit final. Le procédé de synthèse peut être décrit à travers les étapes suivantes :

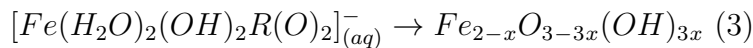
Le nitrate de fer, précurseur i.e. source d'ions ferriques utilisés, se dissout dans une solution aqueuse (eau ultra-pure) pour donner un complexe aqueux suivant l'équation (1) :



L'ajout d'extrait de feuilles d'olivier, dans un système reflex, permettant la re-condensation de la vapeur sous des conditions bien contrôlées (température et temps) met en présence du complexe aqueux des fonctions hydroxyliques provenant de l'OLE. Le changement de couleur ; de l'orange au rouge foncé, indique la formation d'un nouveau complexe $Fe(H_2O)_4(OH)_2$ par auto-assemblage assuré par de très faible force d'interaction. Les liaisons de ponts d'hydrogène vont permettre la formation de structures nanométriques (sphères, plaquettes ou bâtonnets) :



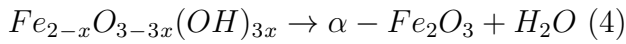
La décomposition du complexe organique par séchage conduit à la formation d'hydroxydes de Fe avec différentes formes polymorphes ou avec différentes proportions de formes d'hydroxydes de Fe. Ce dernier peut se traduire par l'équation (3) :



$Fe_{2-x}O_{3-3x}(OH)_{3x}$: est la formule générale des structures d'hématite déficientes en Fer (protohématite) [90,91]. Les fonctions OH occupent les positions O2- et sont associées à des lacunes dans le sous-réseau Fe^{3+} au sein de la structure d'oxyde de Fe [92].

Si $X = 1$ ou 0 , un hydroxyde ou un oxyde de Fe Fe_2O_3 sont respectivement formés.

Finalement, la deshydroxylation consiste à enlever l'eau à l'aide d'un traitement thermique à $400^\circ C$ pendant 1h des sous-produits d'hydroxyde $FeOOH_x$. Il en résulte l'obtention de formes cristalline de l'hématite $\alpha - Fe_2O_3$. Cela traduit une réaction d'oxolation suivant l'équation (4) :



Pour conclure, différents types d'hydroxydes préparés par voie verte sont formés en fonction des groupements OH issus du surfactant OLE [93].

Suite à l'étude détaillé élaboré précédemment, un schéma récapitulatif du procédé de la synthèse d'oxyde de fer Fe_2O_3 est illustré en figure 3.24.

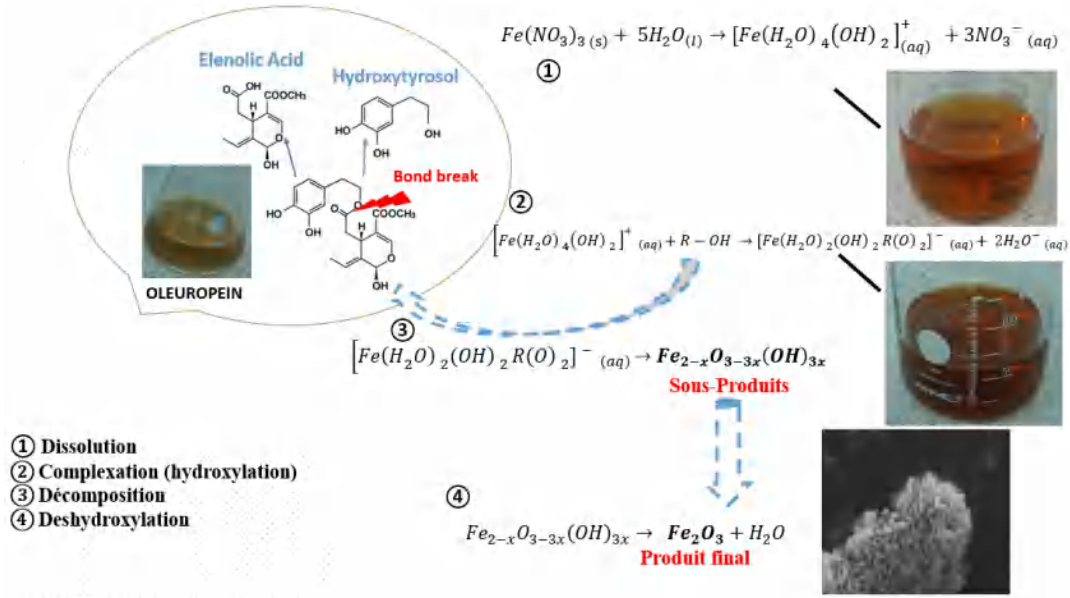


FIGURE 3.24 – Illustration schématique pour le processus de formation des nanoparticules de Fe_2O_3 .

3.5 Combinaison Fe_2O_3 -Carbone : Nouveau composite rGO/Fe_2O_3

3.5.1 Microscope électronique à balayage MEB

Les images MEB du composite obtenu rGO/Fe_2O_3 après lyophilisation se sont présentés en figures [3.25].

La première chose qu'on peut remarquer c'est que évidemment la solution contient les particules d'oxyde de fer n'a pas empêché la réduction d'oxyde de graphène en vue d'avoir le $rGO@Fe_2O_3$ et donc les images typiques montrent une structuration poreuse sous forme de feuilles d'oxyde de graphène réduit décorées avec des particules d'oxyde de fer Fe_2O_3 nanostructurés d'une diamètre approximativement variable compris entre 100-200 nm avec des formes irrégulières.

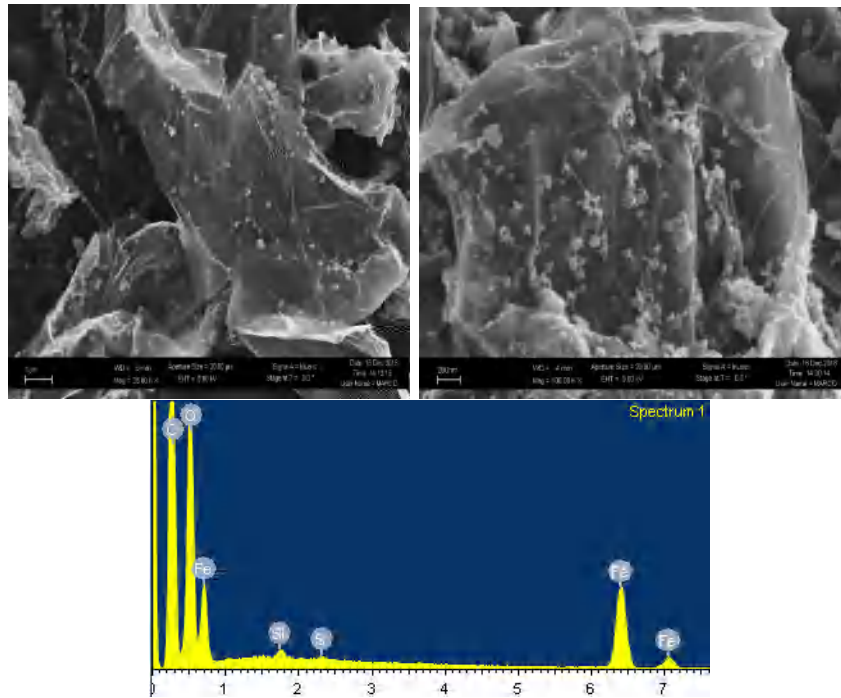


FIGURE 3.25 – Images par microscope électronique à balayage de la composite rGO/Fe_2O_3 et leur spectre EDX associé.

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDX s'en sert dans cette analyse afin de se renseigner sur la composition chimique du matériau.

Le spectre attaché à la figure [3.25] confirme la présence et la contribution des différentes

éléments suivants : l'oxygène, le carbone et le fer. Une contribution d'un pic de Si est à cause de la fluorescence interne de détecteur EDX.

3.5.2 Diffraction des rayons X DRX

Un diffractogramme des rayons est utilisé pour la caractérisation cristallographique du nouveau composite, cela est rapporté en figure 3.26.

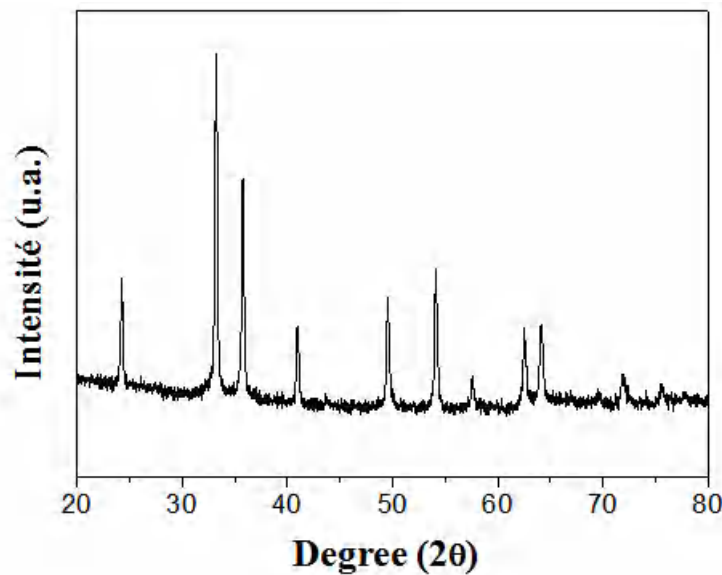


FIGURE 3.26 – Spectre DRX du matériau hybride rGO/ Fe_2O_3 "JCPDS 89-2810".

Le spectre montre le comportement désordonné signé par la structure de l'aérogel. Le pic détecté à environ 23 est probablement dû au background.

Cependant, le spectre collecté de l'analyse DRX de ce nouvel hybride est en bon analogue avec celui de l'oxyde de fer discuté en partie synthèse verte de l'oxyde de fer. Tous les pics du spectre sont nets et pointus ; le traitement hydrothermal entraîne une cristallisation importante des particules d'oxyde métallique.

3.5.3 Spectroscopie Raman

A la présence des spectres qui correspondent au database de l'hématite (spectre bleu) et au spectre Raman de l'hématite de l'étude précédente (spectre rouge), le spectre Raman représenté en noir (figure 3.27) du nouveau composite confirme la contribution des pics qui

identifient la phase hémaitite Fe_2O_3 et le rGO (l'oxyde de graphène réduit) ainsi. De plus, les résultats sont en bon corrélation avec les résultats structurales.

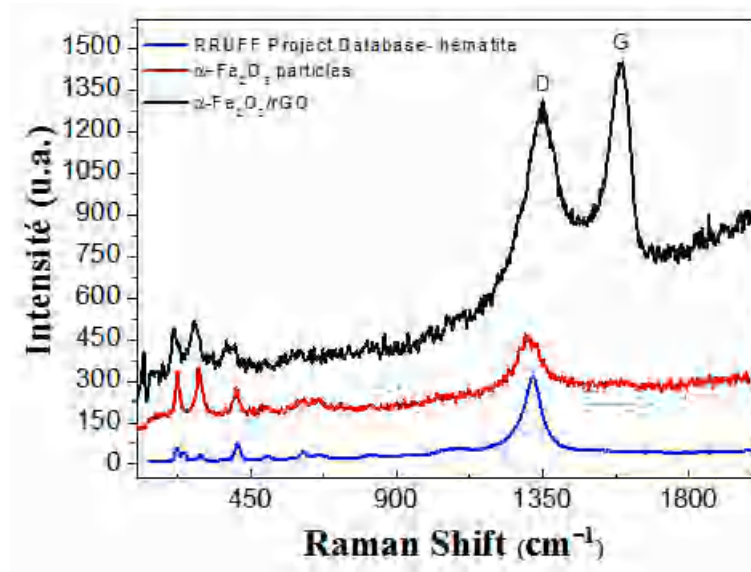


FIGURE 3.27 – Spectres Raman de : dadabase (bleu), de l'hémaitite Fe_2O_3 (rouge) et du composite rGO/ Fe_2O_3 en question (noir).

La signature du spectre Raman montre que le rGO résulte la fonctionnalité du carbone disordonné avec la présence des bandes D et G avec des longueurs d'ondes situées à 1350 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} qui sont à l'origine de la formation des défauts notamment les lacunes et à des processus de diffusion inelastique du premier ordre, respectivement. Par contre, à des longueurs d'onde faible, on trouve deux modes A_{1g} (225 cm^{-1} and 498 cm^{-1}) et cinq modes E_{1g} (247 cm^{-1} , 293 cm^{-1} , 299 cm^{-1} , 412 cm^{-1} et 613 cm^{-1}) qui sont assignés à la présence des nanoparticules de type hémaitite Fe_2O_3 [94].

3.6 Caractérisations électrochimiques des dispositifs fabriqués

3.6.1 Configuration 1 : $AC@Fe_2O_3$

Des feuilles de titane ont été utilisées comme des collecteurs de courants/substrats lors de la préparation de nos dispositifs, les figures 3.28 montre les courbes CV du composite $AC@Fe_2O_3$ à différentes vitesses de balayage de 5, 10, 50 et 100 mV/s (figure en haut) et la comparaison des deux courbes CV des dispositifs carbone actif vierge et le composite à une vitesse de balayage 5mV/s (figure en bas).

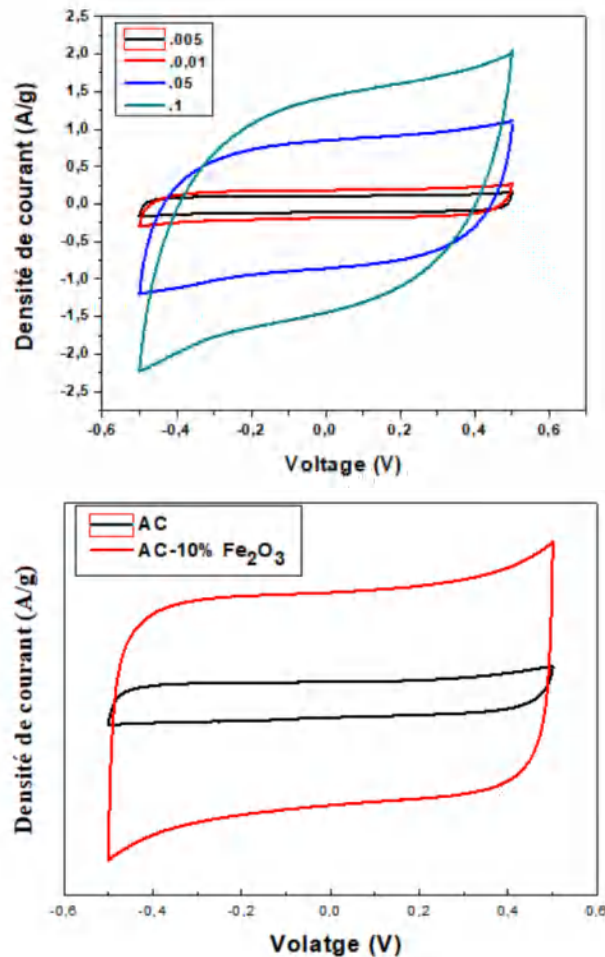


FIGURE 3.28 – Courbes CV (Courants-Tensions) de $AC@Fe_2O_3$ déposé sur Ti à des différentes vitesses de balayages (fig en haut) et CV entre AC et $AC@10\%Fe_2O_3$ à 5mV/s (fig en bas).

Les voltamogrammes montrent des formes quasi-rectangulaires, même à des vitesses de

balayage élevées, ce qui est caractéristique de la formation de doubles couches électriques. Cela démontre une capacité de débit élevée et une capacité spécifique plus élevée par rapport à l'électrode en carbone actif tout seul, comme ci montré en figure 3.28. Les capacités spécifiques ont été calculées à partir des courbes CV selon les équations 3.3 et 3.4 :

$$C_{cell} = Q/2V = 1/2V_v(v-)^{(v+)}i(V)dV \quad (3.3)$$

$$C_{sp}(F/g) = C_{cell}/m \quad (3.4)$$

Avec : I est le courant, V est la fenêtre du voltage, est la vitesse de balayage utilisée et m c'est la masse de l'électrode.

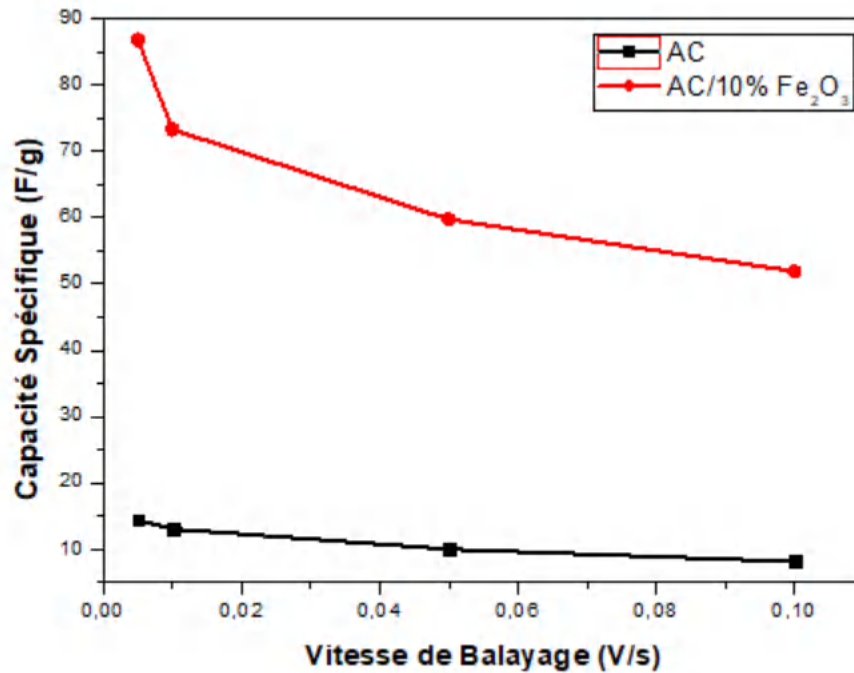


FIGURE 3.29 – Comparaison des calculs de la capacité spécifique de carbone activé et de composite AC@Fe₂O₃

C_{cell} est calculé à l'aide de logiciel Origin qui permet de calculer l'aire du cycle CV de chaque test afin d'être en mesure de calculer la capacité spécifique correspondante.

Les capacités calculées ont été tracées en fonction de la vitesse de balayage de la figure 3.29 et il est apparu que le matériau composite présentait une capacité spécifique 5 à 6 fois supérieure à celle du carbone actif tout seul, approchant une valeur de 87 F/g. Cette

capacité spécifique plus élevée du composite $AC@Fe_2O_3$ peut être expliquée en considérant la contribution synergique de la capacité électrochimique à double couche (EDLC) et de la pseudo-capacité. Ceci est probablement dû aux grains de Fe_2O_3 fins et bien dispersés dans le carbone actif, qui pourraient fournir des sites plus actifs pour les actions rédox et donner une capacité élevée [95]. Le carbone actif, qui sert à la fois de matériau EDLC et de matrice conductrice, en contact direct avec des nanoparticules d'oxydes de fer, pourrait améliorer les performances électrochimiques des nanocomposites par faciliter le transport des électrons [96]. Cela démontre que l'hématite synthétisé de manière écologique en composite avec du carbone actif est un candidat potentiel pour l'application de supercondensateurs.

Ensuite, nous allons changer le substrat de titane en utilisant les fibres de carbones en vue de confirmer le comportement capacitif de l'hématite.

3.6.2 Configuration 2 : $AC@Fe_2O_3$ sur des fibres de carbone

Les voltamogrammes réalisés à une vitesse de balayage de 5 mV/s dans une gamme de potentiel de -0.5 à 0.5 V montrés en figure 3.30, correspondent aux tests effectués pour des électrodes fabriquées avec différentes proportions de carbone activé et d'oxyde métallique Fe_2O_3 (1%, 5%, 10% et 20% de Fe_2O_3 sur le poids de carbone activé) afin de pouvoir étudier la contribution des nanoparticules de l'oxyde métallique sur la capacitance.

Les voltamogrammes présentent des formes quasi-rectangulaires sans aucune déformation ce qui est caractéristique de la formation de doubles couches électriques. Les électrodes hybrides démontrent une capacité de débit élevée et une capacité spécifique plus élevée par rapport à l'électrode en carbone actif primitif. Ce qui confirme ce que a été obtenu en utilisant des substrats de titane mais beaucoup mieux performant avec des fibres de carbones. Effectivement, l'amélioration de la densité de courant en ajoutant des nanoparticules d'oxyde de fer provient de la combinaison de la double couche électrique et de la pseudo-capacité associé [99]. Les résultats préliminaires montrent clairement que le matériau ainsi préparé améliore considérablement la capacité spécifique de l'électrode.

La capacité spécifique de chaque dispositif a été calculée à partir des courbes CV selon les deux équations 3.3 et 3.4 citées dans le text précédent [98].

En traçant les courbes de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage 3.31, une valeur remarquable de 104 F/g de la capacité spécifique est obtenue avec la plus

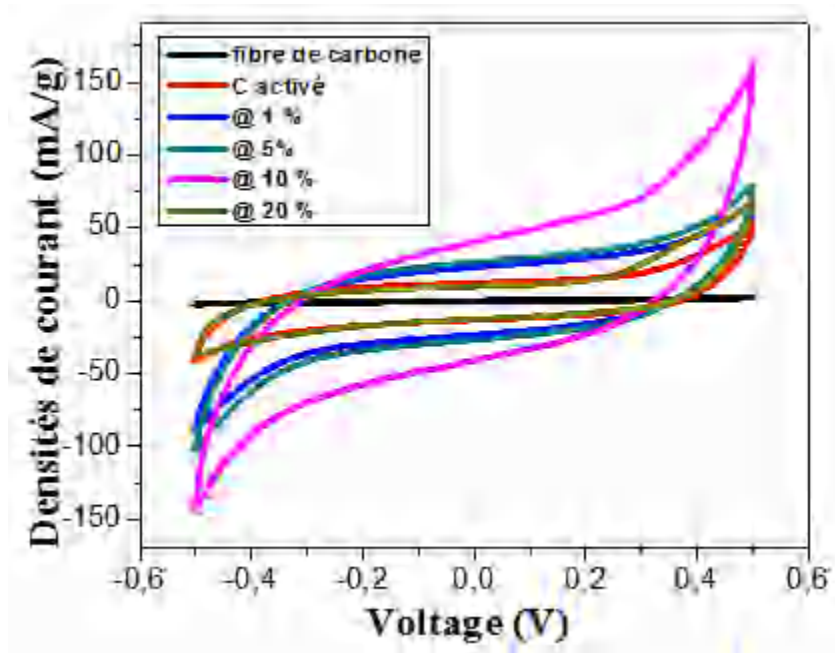


FIGURE 3.30 – Courbes CV (Courant-Tension) à 5 mV/s de balayage pour différentes proportions de Fe_2O_3 .

basse vitesse de balayage 5mV/s pour un rapport de : AC@10% Fe_2O_3 . Le graphe montre que la capacité diminue à des vitesses de balayage élevé parce que les ions de l'électrolyte n'ont pas le temps suffisant pour diffuser jusqu'aux pores de la matière active. Les électrodes en nanocomposites (électrodes hybrides) permettent aux particules de charge de diffuser facilement dans la structure interne de l'électrode et donc la capacité spécifique totale du système est amélioré considérablement avec l'ajout de 10% de Fe_2O_3 .

Cependant, elle diminue avec une concentration de nanoparticule plus importante comme il est montré dans la figure 3.31, cela peut être expliqué par le fait que au-dessus d'une certaine concentration critique, en lien sans doute avec la porosité de l'électrode, les particules d'oxyde métallique vont s'agréger sur la surface de la matière active (carbone activé). Il en résulte la formation d'une couche non conductrice sur la surface, qui va empêcher le transport de charge. Le caractère semi-conducteur des nanoparticules devient dominant et diminuera la capacité de stockage en baissant la capacité spécifique [99].

La figure 3.32 montre l'évolution des valeurs de la capacité spécifique des électrodes fabriquées pour différents ajouts de nanoparticules d'oxyde de fer, on voit clairement l'amélioration du comportement capacitif jusqu'à 10%, au-delà de cette valeur la capacité spécifique de l'électrode diminue. Cette valeur n'est sans doute pas absolue mais lié à la porosité des

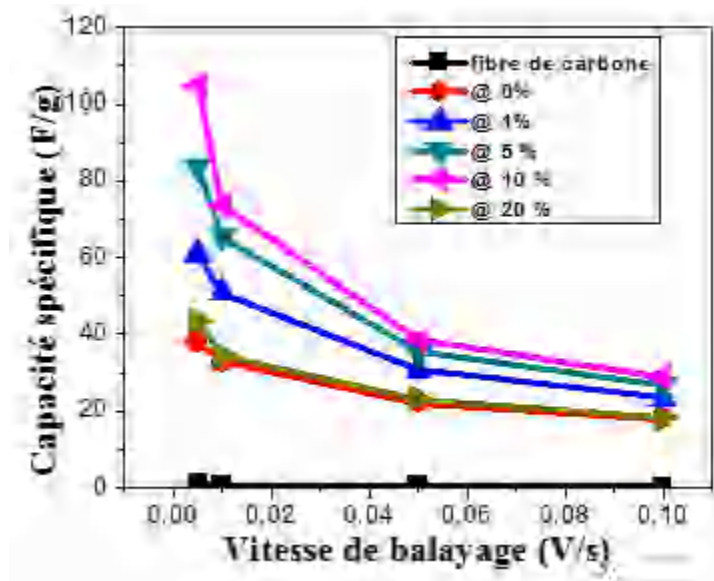
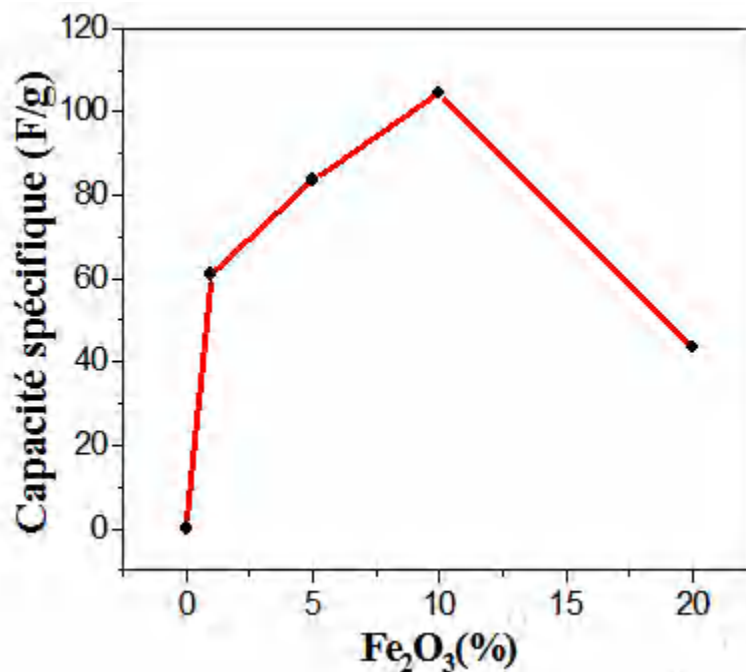


FIGURE 3.31 – Courbes de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage en variant la proportion de Fe_2O_3 ajoutée.

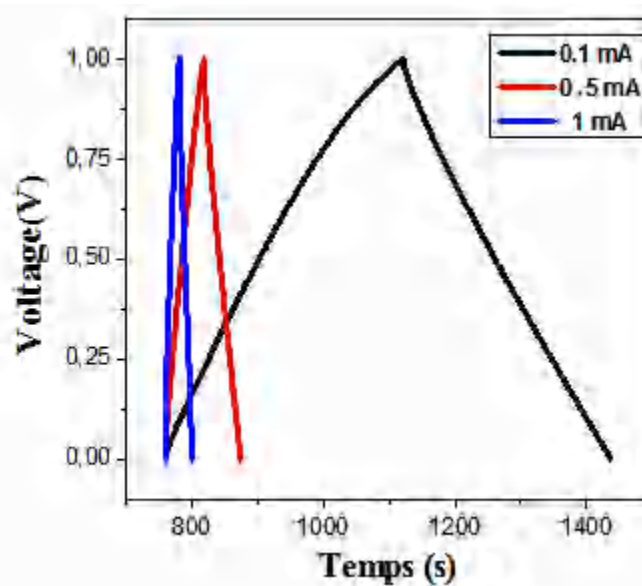
électrodes et à la capacité d'adsorption de l'électrode. Ces mesures montrent clairement une amélioration considérable des performances électrochimiques des dispositifs à partir de carbone primitif et après hybridation. Cette preuve de concept, valide le fait que les nanoparticules d'oxyde de fer de phase hématite synthétisés à l'aide de la synthèse verte décrite dans cette thèse, sont d'excellents candidats pour des applications en stockage de l'énergie électrique.

En comparant les différentes courbes, on remarque que la meilleure courbe CV (plus large) avec 10% de Fe_2O_3 est proche d'une forme rectangulaire ce qui indique une amélioration au comportement capacitif avec ce rapport, par contre quand on augmente le rapport de l'oxyde à 20%, on remarque que l'air de la courbe est réduit, cela est expliqué par le comportement résistif qui devient important[99], les électrodes de composite AC@ Fe_2O_3 montrent une optimisation considérable de la capacité spécifique. Par addition, il est certainement connu que dans l'électrochimie, la configuration à trois électrodes donne des valeurs de capacité spécifiques trois fois plus meilleure que pour une configuration à deux électrodes.

Un nouveau matériau sera mis en pratique en faisant des tests électrochimiques dans une configuration à trois électrodes. L'atout majeur ici est la fabrication des cellules électrochimiques par l'ajout des nanoparticules d'oxyde métallique préparés via la synthèse verte et sa performance notable en terme de capacité spécifique.

FIGURE 3.32 – Capacité spécifique à différentes concentrations de Fe_2O_3 .

Les mesures des constantes de courants de charge et de décharge sont aussi réalisés sur les électrodes avec meilleure optimisation (celui de 10% Fe_2O_3) sous trois différents courants 0.5, 0.1 et 1 mA (figure 3.33).

FIGURE 3.33 – Cycles charge et décharge à trois différents courants pour le dispositif de AC@10% Fe_2O_3

Toutes les courbes de charges – décharges collectées à différentes valeurs de courants confirment le comportement symétrique des dispositifs fabriqués. Utilisant ces mesures, on est capable également de mesurer la capacité spécifique via l'équation 3.5 :

$$C = I/(dv/dt) \quad (3.5)$$

Où : I est le courant qui circule à travers le condensateur, C est la capacité du condensateur et dv/dt est la dérivée de la tension V aux bornes du condensateur.

3.6.3 Configuration 3 : rGO@Fe₂O₃

Les cycles voltamétriques à 2 mV/s correspondent aux Fe₂O₃ et rGO/Fe₂O₃ sont montrés dans la figure 3.34 afin de pouvoir comparer les deux matériaux et de valoriser le courant important atteints avec le nouveau composite.

La courbe rouge des nanoparticules montre avec sa linéarité que ce matériau est hautement résistif donc il ne peut pas être utilisé comme un matériau d'électrode pour fabriquer des dispositifs de stockage de l'énergie. En revanche, le graphe en bleu correspondant au nouveau composite expose un double pic bien défini à 1.072 V et à -0.762 dans les balayages cathodique et anodique, respectivement. Cela indique que le nanocomposite ne dispose pas de comportement résistif. On remarquera l'appréciation du couple des pics aux mêmes potentiels que celui de l'échantillon Fe₂O₃, la réaction redox Faradique peut être la responsable de la caractéristique de charge dûe à la conversion de Fe(ii) à Fe(iii) [100-102].

Dans la figure 3.35, la capacité de rGO@Fe₂O₃ est beaucoup mieux importante (410 F/g) avec celle de Fe₂O₃ seul (25 F/g) et donc plus d'un ordre de grandeur plus grand à la plus basse vitesse de balayage enregistrée. En augmentant la vitesse de balayage, la capacité spécifique diminue, ce qui se traduit par la diffusion des ions qui joue un rôle remarquable dû au système électrochimique. Dans les cycles voltamétriques, l'activation des nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées par la chimie verte mis dans un milieu alcalin et qui représente l'électrolyte expose deux pics qui peuvent représenter le comportement pseudo-capacitif.

Après cette caractérisation dans le milieu alcalin impliqué, il est possible de proposer un mécanisme plus probable pour le stockage de charge et les réactions qui en découlent en suivant les trois processus comme suit :

- Processus d'activation :

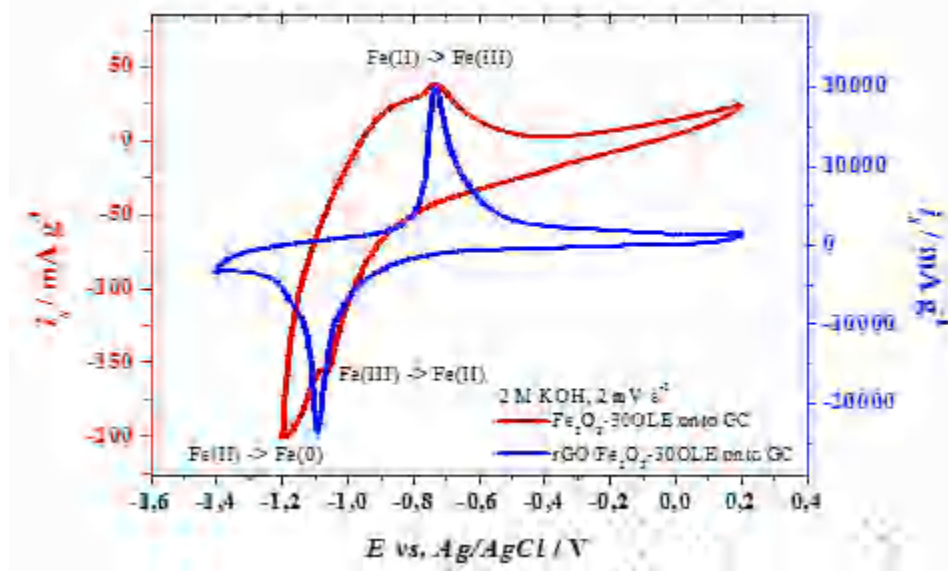


FIGURE 3.34 – Comparaison des cycles IV entre Fe_2O_3 (graphe rouge) et $rGO@Fe_2O_3$ (graphe bleu)

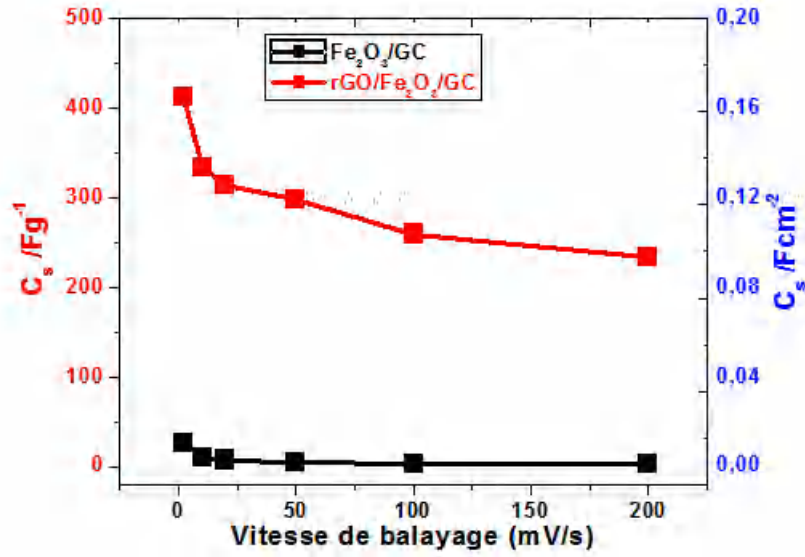
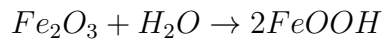
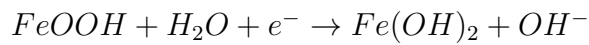


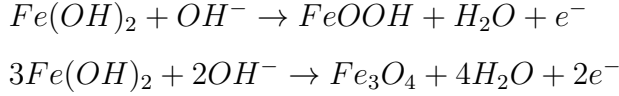
FIGURE 3.35 – Comparaison de la capacité spécifique entre Fe_2O_3 (graphe noir) et $rGO@Fe_2O_3$ (graphe rouge)



- Processus de décharge :



- Processu de charge :



L'analyse des cycles voltammétriques à différentes vitesses de balayages permet de déterminer les fractions dues à la capacité et au phénomène de diffusion contrôlées à partir de la charge totale stockée. Les deux processus dépendent de la vitesse de balayage ν et la racine carrée $\nu^{(1/2)}$ selon la relation suivante [102,103].

$$i(V) = k_\alpha \nu + k_\alpha \nu^{(1/2)} \quad (3.6)$$

Les figures 3.36 montrent la contribution des charges capacitives et de diffusion contrôlées à différentes vitesses de balayages. Selon le graphe, on remarque que la majeure partie du courant à des vitesses de balayages élevées est due au phénomène capacitif contrôlé. Par contre, le phénomène de diffusion devient dominant avec la baisse de la vitesse de balayage.

On estime que l'utilisation d'oxyde de graphene dans notre cas comme un matériau active fournit une large interface électrode/électrolyte, cela permet de réduire l'effet de la longueur de diffusion de Fe_2O_3 qui est de l'ordre de 2-4 nm par adsorption/désorption des ions ce qui permet de faciliter le transport de charges et donc un transfert rapide des ions.

Le tableau 3.5 résume les valeurs estimées des charges collectés par les deux phénomènes capacitif et à diffusion enregistrées par l'analyse des deux échantillons Fe_2O_3 et rGO/ Fe_2O_3 . A titre d'exemple, à une vitesse de balayage de la valeur 200 mV s^{-1} , 69% et 13 % du courant total sont dûs au phénomène de diffusion contrôlé pour Fe_2O_3 et rGO/ Fe_2O_3 , respectivement.

Par ailleurs, à une faible vitesse de balayage de 2 mV s^{-1} , on note l'augmentation des rapports jusqu'à 94% et 60%.

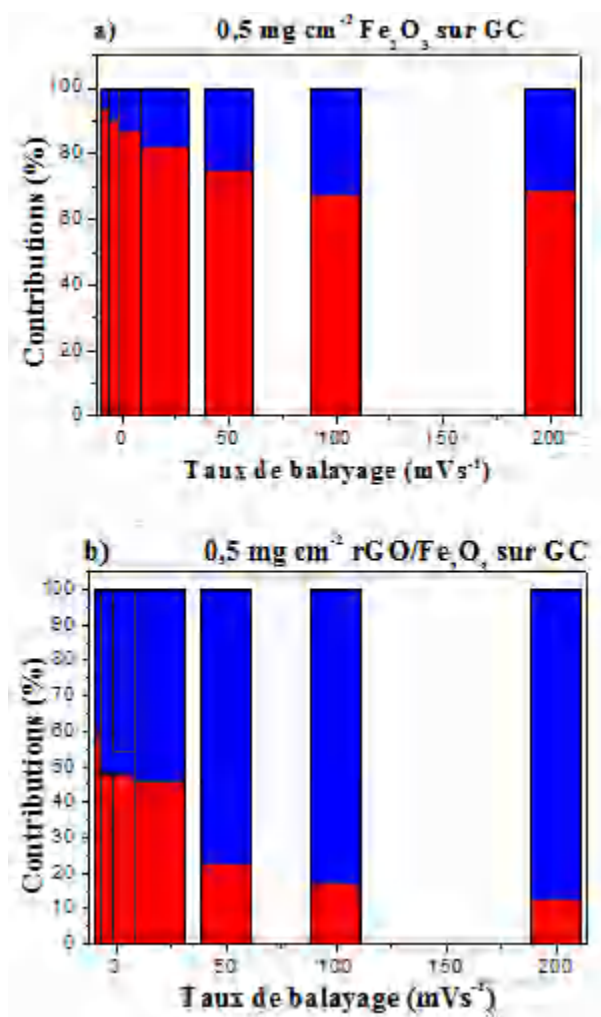


FIGURE 3.36 – Estimation de charge stockée par les phénomènes de (rouge) de diffusion contrôlé et (bleu) capacitive contrôlé de Fe_2O_3 (a) et de $rGO@Fe_2O_3$ (b)

Vitesse de balayage	Fe_2O_3		rGO/Fe_2O_3	
mVs^{-1}	Charge dûe au Phéno- mène capacitif %	Charge dûe au Phéno- mène de diffusion %	Charge dûe au Phéno- mène capacitif %	Charge dûe au Phéno- mène de diffusion %
200	31	69	87	13
100	32	67	82	18
50	25	75	77	23
20	18	82	54	46
10	13	87	46	54
5	10	90	52	48
2	6	94	40	60

TABLE 3.5 – Les charges estimées de Fe_2O_3 et rGO/Fe_2O_3 des phénomènes capacitif et de diffusion à des différentes vitesses de balayages .

D'une part, la performance de la capacité spécifique de nanocomposite revient à la haute conductivité de rGO. Ainsi à la contribution des nanostructures d'oxyde de fer Fe_2O_3 méso-poreuses préparés avec l'extrait des feuilles d'olivier. Les résultats confirment que le $rGO@Fe_2O_3$ peut être un matériau approprié qui peut être le prendre comme une anode pour les supercondensateurs alcalins.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le premier objectif de ce travail est la validation du procédé de synthèse. Divers hydroxydes de Fe sont synthétisés avec succès en exploitant une source biologique comme surfactant et agent réducteur via un simple processus de synthèse. Des changements de propriétés structurales et morphologiques sont observés en fonction du volume OLE ajouté ; l'augmentation de la surface spécifique en fonction d'OLE, et la couleur des échantillons s'assombrit en fonction de la concentration en OLE ; du jaune au jaune-brun (couleur rouge) causée par des transitions électroniques entre les orbitales 3d de Fe(III) [49].

Une nouvelle phase d'oxyde de Fe hydraté (protohématite) est détectée à faible volume d'OLE. L'hématite métastable disparaît en augmentant l'OLE et une nouvelle phase stable d'hydroxyde de Fe se forme avec 40 ml de concentration d'OLE. On observe une transition de phase des hydroxydes de Fe à la protohématite et la formation d'une phase de feroxyhyte en raison d'un plus grand volume d'OLE ajouté pendant la synthèse. La traçabilité de la Goethite est marquée en raison de sa formation avant d'atteindre la phase protohématite. Plus de volume d'OLE dans le milieu réactif crée une phase d'hydroxyde de fer stable (phase stoechiométrique).

Le processus de synthèse présente de nombreux avantages notamment : une technique écologique, peu coûteuses et efficaces pour les matériaux organométalliques. La dose de l'OLE ajoutée est un facteur d'influence sur le polymorphe de l'oxyde/hydroxyde formé. Le recuit permet d'obtenir une phase d'oxyde de fer de type hématite plus stable, pure et cristallisée. De ce fait, un mécanisme de synthèse a été formalisé et proposé qui résume les étapes successives du processus avant d'atteindre une phase finale d'oxyde.

Le second objectif de ce modeste travail est l'utilisation des nanoparticules de type hématite Fe_2O_3 dans la fabrication d'électrode active en combinaison avec le carbone actif afin d'améliorer le comportement capacitif dans une configuration symétrique à deux électrodes. Les propriétés électrochimiques du composite $AC@Fe_2O_3$ ont été étudiées et il a été démontré une amélioration drastique des performances électrochimiques. Grâce aux nanoparticules d'hématite produites par chimie verte et leur contribution pseudo-capacitif, la capacité spécifique de 40 F/g correspondant à la valeur obtenue par des électrodes de carbone primitif est augmentée jusqu'à plus de 100 F/g pour une concentration optimale de Fe_2O_3 qui est en

soi un accroissement de plus de 250 %. Un changement de substrat nous a permis d'avoir une meilleure performance de capacité.

Ce qui nous a conduit à synthétiser des électrodes de hautes performances de type $\text{rGO}@Fe_2O_3$ dont les résultats trouvés ont prouvés que l'oxyde de fer produit est certainement un matériau promoteur d'une électrode négative dans la fabrication des supercondensateurs.

La procédure de synthèse ainsi que la proposition de fabrication des électrodes, répondent à un cahier des charges compatible au développement durable et sa transposition industrielle est aisée. Cette preuve de concept permet d'envisager l'extension académique de cette étude et/ou la valorisation de ce procédé pour la fabrication de dispositifs dans le domaine du stockage de l'énergie avec ces différents domaines d'applications.

Bibliographie

- [1] M. Jamzad, M. Kamari Bidkorpeh, Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by the Aqueous Extract of *Laurus nobilis* L. leaves and Evaluation of the Antimicrobial Activity, *J. NanostructChem.* (2020) 10 193–201. <https://doi.org/10.1007/s40097-020-00341-1>.
- [2] M. S. Al-Rugeishi, T. Mohiuddin, L. K. Al-Saadi, Green Synthesis of Iron Oxide Nanorods from Deciduous Omani Mango Tree Leaves for Heavy Oil Viscosity Treatment, *Arab. J. Chem.* (2019) 12 4084–4090. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.04.003>.
- [3] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*, Second Edition., completely rev. and extended ed, Wiley-VCH :Weinheim. (2003).
- [4] T. Shahwan, S. AbuSirriah, M. Nairat, E. Boyacı, A. E. Eroglu, T. B. Scott, K. R. Hallam, Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Application as a Fenton-like Catalyst for the Degradation of Aqueous Cationic and Anionic Dyes, *Chem. Eng. J.* (2011) 172 258 266. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.103>
- [5] G. E. Hoag, J. B. Collins, J. L. Holcomb, J. R. Hoag, M. N. Nadagouda, R. S.Varma, Degradation of Bromothymol Blue by ‘Greener’ Nano-Scale Zero-Valent Iron Synthesized Using Tea Polyphenols, *J. Mater. Chem.* (2009) 19 8671. <https://doi.org/10.1039/b909148c>.
- [6] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ulHaq, A. R. Phull, J. S. Ali, A. Hussain, Synthesis, Characterization, Applications, and Challenges of Iron Oxide Nanoparticles, *Nanotechnol. Sci. Appl.* (2016) 9 49–67. <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>.

- [7] D. A. Demirezen, Y. S. Yildiz, S. Yilmaz, D. D. Yilmaz, Green Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Using Ficus Carica (Common Fig) Dried Fruit Extract, *J. Biosci. Bioeng.* (2019) 127 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.024>.
- [8] B. Ahmmad, K. Leonard, M.S. Islam, J. Kurawaki, M. Muruganandham, T. Ohkubo, Y. Kuroda, Green Synthesis of Mesoporous Hematite ($\alpha - Fe_2O_3$) Nanoparticles and Their Photocatalytic Activity, *Adv. Powder Technol.* (2013) 24 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.04.005>.
- [9] Z. Markova, P. Novak, J. Kaslik, P. Plachtova, M. Brazdova, D. Jancula, K. M. Siskova, L. Machala, B. Marsalek, R. Zboril, R. Varma, Iron (II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact, *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2014) 2 1674–1680. <https://doi.org/10.1021/sc5001435.9>
- [10] S. Saif, A. Tahir, Y. Chen, Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications, *Nanomaterials.* (2016) 6 209. <https://doi.org/10.3390/nano6110209>.
- [11] C. J. Goss. The Kinetics and Reaction Mechanism of the Goethite to Hematite Transformation, *Mineral. Mag.* (1987) 51 437–451. <https://doi.org/10.1180/minmag.1987.051.361.11>.
- [12] E. B. Burgina, G. N. Kustova, L. A. Isupova, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, V. A. Sadykov, Investigation of the Structure of Protohematite- Metastable Phase of Ferrum (III) Oxide, *J. Mol. Catal. Chem.* (2000) 158 257–261. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)000868](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)000868)
- [13] A. F. Gualtieri, P. Venturelli, In Situ Study of the Goethite-Hematite Phase Transformation by Real Time Synchrotron Powder Diffraction, *Am. Mineral.* (1999) 84 895–904. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-624>.
- [14] P. Rabu. Chapitre 2 : Nanomatériaux, nanotechnologies : quel nanomonde pour le futur ?. In : *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies*. EDP Sciences. (2021). p. 29-52.
- [15] J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, S. F. Su. Improvement of Electrochemical Performances of CoSb [Sub 3] Anode by Using Nanosized Particles. *Journal of The Electrochemical Society.* (2005) 152 (3), A601. <https://doi.org/10.1149/1.1858832>.

- [16] K. J. Klabunde. Nanoscale Materials in Chemistry; Wiley-Interscience : New York. (2001).
- [17] V. Stone, B. Nowack, A. Baun, N. van den Brink, F. von der Kammer, M. Dusinska, R. Handy, S. Hankin, M. Hassellöv, E. Joner et al. Nanomaterials for Environmental Studies : Classification, Reference Material Issues, and Strategies for Physico-Chemical Characterisation. *Science of The Total Environment*. (2010) 408 (7), 1745–1754. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.035>.
- [18] H. Gleiter. Nanostructured Materials : Basic Concepts and Microstructure. *Acta Materialia*. (2000) 48 (1), 1–29. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2).
- [19] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod. Classification of Nanostructures by Dimensionality and Concept of Surface Forms Engineering in Nanomaterial Science. *Materials Science and Engineering : C*. (2007) 27 (5–8), 990–993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>.
- [20] L. Farzin, S. Sheibani, M. E. Moassesi, M. Shamsipur. An Overview of Nanoscale Radionuclides and Radiolabeled Nanomaterials Commonly Used for Nuclear Molecular Imaging and Therapeutic Functions. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. (2019) 107 (1), 251–285. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36550.97>
- [21] Azaïs, Philippe. Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones actives. Université d’Orléans. (2003). Thèse de doctorat.
- [22] B. D. Malhotra, Md. A. Ali. In *Nanomaterials for Biosensors*. Elsevier. (2018). 1–74. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44923-6.00001-7>.
- [23] Schwertmann, Ugo. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and soil*. (1991) 130. 1. 1-25.
- [24] L. Pauling, S. B. Hendricks, The crystal structures of hematite and corundum. *Journal of the American Chemical Society*. (1925) 47 (3), 781–790. <https://doi.org/10.1021/ja01680a027>.
- [25] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W.-S. Kim. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles : Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Science and Technology of Advanced Materials*. (2015) 16 (2), 023501. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>.

- [26] E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S. V. Ovsyannikov, H. -P. Liermann, I. Kuppenko, A. I. Chumakov, R. Rüffer et al. Structural Complexity of Simple Fe₂O₃ at High Pressures and Temperatures. *Nature Communications*. (2016) 7 (1). <https://doi.org/10.1038/ncomms10661>.
- [27] K. F. E. Schafthaul, *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.*, 20 (1845) 557-593.
- [28] H. Gualous, D. Bouquain, A. Berthon ; J.M. Kauffmann. Experimental Study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature. *Journal Power Sources* 123. (2003). pp. 86-93. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00527-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00527-5)
- [29] Helmholtz, Hermann von. On Goethe's scientific researches. Trans. by E. Atkinson, New York : D. Appleton and Company 1873 (1853). 1-17.
- [30] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *Journal of Power Sources*. (2006) 157 (1), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>.
- [31] H. J. Becker, United States Patent Office Low voltage electrolytic capacitor, US2800616A. (1957).
- [32] P. Simon, Y. Gogotsi. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials*. (2008) 7 (11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- [33] D. Miller. Building a Project Work Breakdown Structure : Visualizing Objectives, Deliverables, Activities, and Schedules. ESI International Project Management Series. Auerbach Publications. (2008) Vol. 20085940. <https://doi.org/10.1201/9781420069709>.
- [34] F. Béguin, E. Frackowiak. Supercapacitors : Materials, Systems, and Applications ; ; Materials for sustainable energy and development, Wiley-VCH : Weinheim. (2013) 98.
- [35] E. Frackowiak, Carbon Materials for Supercapacitor Application. *Physical Chemistry Chemical Physics*. (2007) 9 (15), 1774. <https://doi.org/10.1039/b618139m>.
- [36] T. Mi, L. Chen, S. Xin, and X. Yu. Volume. (2015) 910467 9. <https://doi.org/10.1155/2015/910467>
- [37] BRISEBOIS, Patrick. . Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène : préparation de matériaux hybrides à base de l'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques. (2017) Université du Québec.

- [38] A. Kruger. Diamond nanoparticles : jewels for chemistry and physics. *Advanced Materials*. (2008) 20(12) 2445-2449. <https://doi.org/10.1002/adma.200701856>
- [39] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, Y. Lin. Graphene and graphene oxide : Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology*. (2011) 29(5) 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.01.008>
- [40] C. Ogata, M. Koinuma, K. Hatakeyama, H. Tateishi, M.Z. Asrori, T. Taniguchi, A. Funatsu, Y. Matsumoto. Metal permeation into multilayered graphene oxide. *Scientific Reports*. (2014) 4, 3647.
- [41] Laforgue, Alexis. Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs application au stockage de l'énergie. Faculté des Sciences de l'Université de Paris XII. Val de Marne : Laboratoire d'Electrochimie Industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers. (2001). Thèse de doctorat.
- [42] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*. (2008) 8 (10), 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
- [43] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang. Supercapacitors : Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering* (2013) 139 (2), 72–79. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000102](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102).
- [44] A. Arumugam, C. Karthikeyan, A. S. Haja Hameed, K. Gopinath, S. Gowri, V. Karthika. Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles Using *Gloriosa Superba* L. Leaf Extract and Their Structural, Optical and Antibacterial Properties. *Materials Science and Engineering : C*. (2015) 49, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.042>.
- [45] G. S, Dhillon, S. K. Brar, S. Kaur, M. Verma. Green Approach for Nanoparticle Biosynthesis by Fungi : Current Trends and Applications. *Critical Reviews in Biotechnology* (2012) 32 (1), 49–73. <https://doi.org/10.3109/07388551.2010.550568>.
- [46] A. Y. El-Etre, Inhibition of Acid Corrosion of Carbon Steel Using Aqueous Extract of Olive Leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2007) 314 (2), 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.077>.
- [47] D. Ryan, K. Robards, P. Prenzler, D. Jardine, T. Herlt, M. Antolovich. Liquid Chromatography with Electrospray Ionisation Mass Spectrometric Detection of Phenolic Com-

- pounds from *Olea Europaea*. *Journal of Chromatography A*. (1999) 855 (2), 529–537. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00719-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00719-0).
- [48] A. Ranalli, S. Contento, L. Lucera, M. Di Febo, D. Marchegiani, V. Di Fonzo. Factors Affecting the Contents of Iridoid Oleuropein in Olive Leaves (*Olea Europaea* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (2006) 54 (2), 434–440. <https://doi.org/10.1021/jf051647b>.
- [49] I. Atmane, N. Sobti, L. Chetibi, A. Dimitrova, S. Zerkout, S. Achour. Defective Graphite and Its Decoration with Copper Oxide Nanoparticles Synthesized with Olive Leaf Extract for Electrochemical Water Splitting. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. (2019) 29 (1), 132–143. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0973-x99>.
- [50] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides. Structures, proprieties, reactions occurrences and uses. (2003) 3-527-30274-3.
- [51] S. A. Chen, P. J. Heaney, J. E. Post, T. B. Fischer, P. J. Eng, J. E. Stubbs, Superhydrous Hematite and Goethite : A Potential Water Reservoir in the Red Dust of Mars, *Geology*. (2021) 49 1343–1347. <https://doi.org/10.1130/G48929.1>.
- [52] E. B. Burgina, G. N. Kustova, L. A. Isupova, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, V. A. Sadykov, Investigation of the Structure of Protohematite- Metastable Phase of Ferrum (III) Oxide, *J. Mol. Catal. Chem*. (2000) 158. 257–261. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)000868](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)000868)
- [53] E. B. Burgina, G. N. Kustova, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, G. S. Litvak, L. A. Isupova, V. A. Sadykov. Structure of the Metastable Modification of Iron(III) Oxide. *J. Struct. Chem*. (2000) 41 396–402. <https://doi.org/10.1007/BF02741997>.
- [54] Ł. Maciag, D. Zawadzki, M. J. Kotarba, A. Piestrzynski, R. A. Kotlinski, R. Wrobel, H. Zych. Thermal Properties and Burial Alteration of Deep-Sea Sediments : New Indicators of OxicSuboxic Diagenesis. *Minerals*. (2020) 10 901. <https://doi.org/10.3390/min10100901>.
- [55] J. Monnier, L. Legrand, L. Bellot-Gurlet, E. Foy, S. Reguer, E. Rocca, P. Dillmann, D. Neff, F. Mirambet, S. Perrin, I. Guillot, Study of Archaeological Artefacts to Refine the Model of Iron Long-Term Indoor Atmospheric Corrosion. *J. Nucl. Mater*. (2008) 379 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.008>.

- [56] I. V. Chernyshova, M. F. Hochella Jr, A. S. Madden, Size-Dependent Structural Transformations of Hematite Nanoparticles. 1. Phase Transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2007) 9 1736. <https://doi.org/10.1039/b618790k>.
- [57] D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, S. Reguer, L. Legrand, Raman Imaging of Ancient Rust Scales on Archaeological Iron Artefacts for Long-Term Atmospheric Corrosion Mechanisms Study. *J. Raman Spectrosc.* (2006) 37 1228–1237. <https://doi.org/10.1002/jrs.1581>.
- [58] M. Hanesch, Raman Spectroscopy of Iron Oxides and (Oxy) Hydroxides at Low Laser Power and Possible Applications in Environmental Magnetic Studies. *Geophys. J. Int.* (2009) 177 941–948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>.
- [59] M. Ding, B. H. W. S. de Jong, S. J. Roosendaal, A. Vredenberg. XPS Studies on the Electronic Structure of Bonding between Solid and Solutes : Adsorption of Arsenate, Chromate, Phosphate, Pb^{2+} , and Zn^{2+} Ions on Amorphous Black Ferric Oxyhydroxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (2000) 64 1209–1219. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00386-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00386-5).
- [60] J. Hu, I. Lo, G. Chen. Performance and Mechanism of Chromate (VI) Adsorption by-FeOOH-Coated Maghemite (Fe_2O_3) Nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* (2007) 58 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.023>.
- [61] A. A. Jelle, M. Hmadeh, P. G. O'Brien, D. D. Perovic, G. A. Ozin, Photocatalytic Properties of All Four Polymorphs of Nanostructured Iron Oxyhydroxides. *ChemNanoMat.* (2016) 2 1047–1054. <https://doi.org/10.1002/cnma.201600251>.
- [62] X. Li, W. Zhang, Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles A Study with High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C.* (2007) 111 6939–6946. <https://doi.org/10.1021/jp0702189>.
- [63] H. Abdel-Samad, P. R. Watson, An XPS Study of the Adsorption of Chromate on Goethite (FeOOH). *Appl. Surf. Sci.* (1997) 108 371–377. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00609-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00609-5).
- [64] A. Liu, J. Liu, B. Pan, W. Zhang, Formation of Lepidocrocite (FeOOH) from Oxidation of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) in Oxygenated Water. *RSC Adv.* (2014) 4 57377–57382. <https://doi.org/10.1039/C4RA08988J>.

- [65] P. S.Bagus, C. W.Bauschlicher, Core Binding-Energy Shifts for Free Negative Ions of Oxygen : O0 to O2. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1980) 20 183–190. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(80\)85015-8](https://doi.org/10.1016/0368-2048(80)85015-8).
- [66] P. Linstrom. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. (1997) 69. <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [67] F. Junyu, et al. Synthesis of different crystallographic FeOOH catalysts for peroxymono Sulfate activation towards organic matter degradation. RSC advances. (2018) 8.13 7269–7279. [10.1039/C7RA12615H](https://doi.org/10.1039/C7RA12615H)
- [68] J. Yvonne, W. Ranke, and W. Weiss. Water on FeO (111) and Fe₃O₄ (111) : Adsorption behavior on different surface terminations. The Journal of Physical Chemistry B. (2000) 104.14 3224–3236. <https://doi.org/10.1021/jp9932012>
- [69] H.Quan, B.Cheng, Y.Xiao, S. Lei, One-Pot Synthesis of $\alpha - Fe_2O_3$ Nanoplates-Reduced Graphene Oxide Composites for Supercapacitor Application, Chem. Eng. J.(2016) 286 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.068>.
- [70] P. Linstrom. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, 69 (1997).<https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [71] J. Justus, S. Sharmila, Dawn Dharma Roy, and A. Moses Ezhil Raj. Synthesis and characterization of hematite nanopowders. Materials Research Express. (2016) 3.10 105037. [10.1088/2053-1591/3/10/105037](https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/105037)
- [72] S. Mitra, S. Das, S. Basu, P. Sahu, K. Mandal. Shape- and field-dependent Morin transitions in structured $\alpha - Fe_2O_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. (2009) Volume 321, Issue 18 2925–2931. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.04.044>.
- [73] S. Mitra, S. Das, K. Mandal, S. Chaudhuri. Synthesis of $\alpha - Fe_2O_3$ Nanocrystal in Its Different Morphological Attributes : Growth Mechanism, Optical and Magnetic Properties. Nanotechnology. (2007) 18 (27), 275608. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/27/275608>.
- [74] L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, H. Wu, H. Zhan, C. Liang, M. Wu. Continuous Shape and Spectroscopy Tuning of Hematite Nanocrystals. Inorganic Chemistry. (2010) 49 (18) 8411–8420. <https://doi.org/10.1021/ic100919a>

- [75] E. Caudron, A. Tfayli, C. Monnier, M. Manfait, P. Prognon, D. Pradeau. Identification of Hematite Particles in Sealed Glass Containers for Pharmaceutical Uses by Raman Microspectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. (2011) 54(4), 866–868. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.10.023>
- [76] T. Sugimoto, W. Yinsheng. Mechanism of the Shape and Structure Control of Mono-dispersed $\alpha - Fe_2O_3$ Particles by Sulfate Ions. *Journal of colloid and interface science*. (1998) 207.1 137-149. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5741>
- [77] H. D. Ruan et al. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation : III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. (2002) 58.5 967-981. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00574-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00574-1)
- [78] X. Yanyan, et al. Uniform hematite $\alpha - Fe_2O_3$ nanoparticles : Morphology, size-controlled hydrothermal synthesis and formation mechanism. *Materials Letters*. (2011) 65.12 1911-1914. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.085>
- [79] S. K. Sahoo, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke, K.C. Raha. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. (2010) 8 118-126.
- [80] T. Yamashita, P. Hayes. Analysis of XPS Spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions in Oxide Materials. *Applied Surface Science*. (2008) 254 (8) 2441–2449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063.103.x>
- [81] N. Özer. Optical and Electrochemical Characteristics of Sol-Gel Deposited Tungsten Oxide Films : A Comparison. *Thin Solid Films*. (1997) 304 (1–2), 310–314. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00218-6).
- [82] J. Haber, J. Stoch, L. Ungier. X-Ray Photoelectron Spectra of Oxygen in Oxides of Co, Ni, Fe and Zn. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. (1976) 9 (5) 459–467. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80064-3](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80064-3).
- [83] E. McCafferty, J. P. Wightman. Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method. *Surface and Interface Analysis*. (1998) 26 (8), 549–564. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199807\)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8<549::AID-SIA396>3.0.CO;2-Q).

- [84] S. Jen-Bin, et al. Optical and magnetic properties of elliptical hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles coated with uniform continuous layers of silica of different thickness. *Materials Letters*. (2007) 61.30 5268-5270. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.045>
- [85] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng. Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) with various morphologies : ionic liquid-assisted synthesis, formation mechanism, and properties. *ACS nano*. (2009) 3.11 3749-3761. <https://doi.org/10.1021/nm900941e>
- [86] A. Wheeler Damon et al. Nanostructured hematite : synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties. *Energy Environmental Science*. (2012) 5.5 6682-6702. <https://doi.org/10.1039/C2EE00001F>
- [87] M. Sherman David and T. David Waite. Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*. (1985) 70.11-12 1262-169.
- [88] H. Tadanori, T. Yamada, and T. Yoko. Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 thin films. *Journal of applied physics*. (1996) 80.6 : 3184-3190. <https://doi.org/10.1063/1.363258>
- [89] A. C. Scheinostand, U. Schwertmann. Color identification of iron oxides and hydroxy-sulfates : use and limitations, *Soil Science Society of America Journal*. (1999) 63.5 1463-1471. <https://doi.org/10.2136/sssaj1999.6351463x>
- [90] M. Z. Dang, D.G. Rancourt, J.E. Dutrizac, G. Lamarche, R. Provencher, Interplay of Surface Conditions, Particles Size, Stoichiometry, Cell Parameters, and Magnetism in Synthetic Hematite- like Materials, *Hyperfine Interact*. (1998) 117 271-319, <https://doi.org/10.1023/A:1012655729417>
- [91] E. Wolska, U. Schwertmann, Nonstoichiometric Structures during Dehydroxylation of Goethite, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. (1989) 189 223-238, <https://doi.org/10.1524/zkri.1989.189.14.223>
- [92] G.F. Hüttig, E. Strotzer, D. AktivenZustande, WelcheImVerlaufe Der Zersetzung Des Nadeleisenerzes in -Eisenoxyd Und Wasserdampf Durchschritten Werden (Aktive Oxyde. Mitteilung), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine, Chemie*. (1936) 226 97-125, <https://doi.org/10.1002/zaac.19362260202>.

- [93] A. Zine, D. Hamana, N. Kebaili, L. Chetibi, S. Achour. Polymorphs Fe hydroxides nanostructures growth via green route :Effect of Olive Leaves Extract surfactant. *Journal of Crystal Growth*. (2022) 126938. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126938>
- [94] S. De Faria Dalva LA, V. Silva, and M. T. De Oliveira. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*. (1997) 28.11 873-878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)10974555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)10974555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B)
- [95] L. L. Zhang and X. S. Zhao. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*. (2009) 38.9 2520-2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>
- [96] W. Zhuo, et al. Facilely synthesized Fe₂O₃-graphene nanocomposite as novel electrode materials for supercapacitors with high performance. *Journal of Alloys and Compounds*. (2013) 552 486-491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.071>
- [97] X. Li, J. Wang, F. Ge, S. Komarneni, Z. Cai, Facile Fabrication of Freestanding Three-Dimensional Composites for Supercapacitors. *Chemical Communications*. (2016) 52 (13), 2691-2694. <https://doi.org/10.1039/C5CC09759B>.
- [98] D. Yu, Q. Qian, L. Wei, W. Jiang, K. Goh, J. Wei, J. Zhang, Y. Chen, Emergence of Fiber Supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. (2015) 44 (3), 647-662. <https://doi.org/10.1039/C4CS00286E>.
- [99] A. Rafique, S. Bianco, M. Fontana, C. F. Pirri, A. Lamberti. Flexible Wire-Based Electrodes Exploiting Carbon/ZnO Nanocomposite for Wearable Supercapacitors. *Ionics*. (2017) 23 (7), 1839-1847. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2003-3>.
- [100] C. Guan, J. Liu, Y. Wang, L. Mao, Z. Fan, Z. Shen, H. Zhang, J. Wang. Iron Oxide-Decorated Carbon for Supercapacitor Anodes with Ultrahigh Energy Density and Outstanding Cycling Stability. *Acs Nano*. (2015) 9 5198. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00582>
- [101] Y. Wei, R. Ding, C. Zhang, B. Lv, Y. Wang, C. Chen, X. Wang, J. Xu, Y. Yang, Y. Li. Facile synthesis of self-assembled ultrathin -FeOOH nanorod/graphene oxide composites for supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2017) 504 593. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.112>

- [102] K. A. Owusu, L. Qu, J. Li, Z. Wang, K. Zhao, C. Yang, K. M. Hercule, C. Lin, C. Shi, Q. Wei, L. Zhou, L. Mai. Low-crystalline iron oxide hydroxide nanoparticle anode for high-performance supercapacitors. (2017) 8 14264. <https://doi.org/10.1038/ncomms14264>
- [103] B. Torsten, et al. Ordered mesoporous α - MoO_3 with iso-oriented nanocrystalline walls for thin-film pseudocapacitors. Nature materials. (2010) 9.2 146-151. <https://doi.org/10.1038/nmat2612>
- [104] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800–45cm), Academic Press, New York. (1971).
- [105] C. Colombo, G. Palumbo, V.M. Sellitto, C. Rizzardo, N. Tomasi, R. Pinton, S. Cesco, Characteristics of Insoluble, High Molecular Weight Iron-Humic Substances Used as Plant Iron Sources, Soil Sci. Soc. Am. J. (2012) 76 1246–1256, <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0393>.
- [106] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, The Behavior of Hydroxyl Units of Synthetic Goethite and Its Dehydroxylated Product Hematite, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. (2001) 57 2575–2586, [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00445-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00445-0).
- [107] A.A. Khaleel, Nanostructured Pure- Fe_2O_3 via Forced Precipitation in an Organic Solvent, Chem. Eur. J. (2004) 10 925–932. <https://doi.org/10.1002/chem.200305135>.

Résumé

De nombreux chercheurs ont orienté leur intérêt vers des nanoparticules d'oxydes métalliques écologiques, rentables et biosynthétisées. L'objectif de ce travail se devise en deux grandes parties :

-Premièrement la formation et l'étude de divers phases d'hydroxydes de fer (Goethite, Protohématite et Feroxyhite) au cours d'un processus de synthèse simple vert. Le défi majeur est de suivre l'effet de la concentration de l'extrait de feuilles d'olivier (OLE). En ce sens, le surfactant OLE est utilisé comme agent réducteur pour fabriquer trois échantillons avec différentes quantités d'OLE S20, S30 et S40 et le processus de synthèse a été conçu en trois étapes de dissolution, complexation (hydroxylation) et décomposition.

Les résultats sont obtenus en augmentant le surfactant OLE qui est considéré comme un indicateur d'une hausse de la surface. Aussi, les éventuels changements structuraux et une preuve d'une formation de phase hydroxyde de Fer bien ordonnée. L'obtention d'oxyde de fer de type hématite Fe_2O_3 après un traitement thermique est accomplie ce qui va nous permettre d'achever notre compréhension du procédé de synthèse. Les matériaux préparés ont été caractérisés structurellement et/ou morphologiquement par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage d'émission de champ (FESEM), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie des photoélectrons X (XPS), analyse thermogravimétrique (TGA), l'analyse de la surface spécifique (BET) et l'analyse des gaz résiduels (RGA).

Les résultats contribuent à la proposition du mécanisme de formation des oxydes de Fe.

-Deuxièmement, il s'agit de préparer des électrodes à la base d'oxyde de fer AC/ Fe_2O_3 et rGO/ Fe_2O_3 avec des propriétés électrochimiques importantes en terme de capacité spécifique. Nous prédisons une amélioration considérable de la capacité spécifique C_{sp} des supercondensateurs.

En conclusion, on peut confirmer que l'utilisation de ce type de surfactant vert ouvre la voie à la fabrication d'électrodes performantes en termes d'efficacité énergétique et respectueuses de l'environnement.

Mots clés

Goethite, Protohématite, Feroxyhite, Fe_2O_3 , extrait des feuilles d'olivier OLE, capacité spécifique C_{sp} , AC/ Fe_2O_3 et rGO/ Fe_2O_3

ملخص

حوّل العديد من الباحثين اهتمامهم نحو جزيئات أكسيد المعادن النانوية الصديقة للبيئة والفعالة من حيث التكلفة. ينقسم الهدف في هذا العمل إلى جزأين رئيسيين: أولاً، دراسة تكوين أطوار مختلفة من هيدروكسيدات الحديد ناتجة عن عملية تحضير خضراء بسيطة (جوثايت، بروتوهيماتيت و فيروكسيهيت). التحدي الرئيسي هو متابعة تأثير تركيز مستخلص أوراق الزيتون. لهذا، تم استخدامه كعامل مخفض لتحضير ثلاث عينات بكميات مختلفة وتمت عملية التحضير خلال ثلاث خطوات : الانحلال والتعقيد (الهيدروكسيل) والتحلل. لقد تم الحصول على النتائج بزيادة الفاعل بالسطح والذي يعتبر مؤشراً على زيادة مساحة السطح، الحصول على أكسيد الحديد من نوع الهيماتيت بعد المعالجة الحرارية سيسمح لنا بإكمال فهمنا لعملية التوليف. تمت دراسة المواد المعدة هيكلياً و / أو شكلياً من خلال: وتحليل ، التحليل الطيفي الضوئي للأشعة السينية ، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية ، تحليل الغازات المتبقية وقياس مساحة السطح المحددة. تساهم النتائج في اقتراح آلية تكوين أكاسيد الحديد ثانياً، يتعلق الأمر بإعداد أقطاب كهربائية تعتمد على أكسيد الحديد بخصائص كهروكيميائية مهمة من حيث السعة المحددة. نتوقع تحسناً كبيراً في السعة المحددة للمكثفات الفائقة. ونتيجة لذلك، فإن استخدام هذا النوع من الفاعل بالسطح الأخضر يفتح الطريق أمام تصنيع أقطاب كهربائية عالية الأداء من حيث كفاءة الطاقة واحترام البيئة.

الكلمات الدالة

جوثايت، بروتوهيماتيت ، فيروكسيهيت ، Fe_2O_3 ، مستخلص أوراق الزيتون OLE ، سعة قدرة محددة C_{sp} ، $\text{rGO/Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{AC/Fe}_2\text{O}_3$

Abstract

Many researchers have oriented their interest towards environmentally friendly, cost-effective and biosynthesized metal oxide nanoparticles. The objective of this work is divided into two main parts:

-First, the formation and the study of various phases of iron hydroxides (Goethite, Protohematite and Feroxyhite) is studied during a simple green synthesis process. The major challenge is to follow the effect of olive leaf extract (OLE) concentration. At this regard, OLE surfactant was used as a reduced agent to produce three samples with different amounts of OLE S20, S30 and S40 and the synthesis process was designed in three steps of dissolution, complexation (hydroxylation) and decomposition. Results are obtained by increasing the surfactant OLE which is considered an indicator of the rise in surface area. Also, the possible structural changes and evidence of a well-ordered Fe hydroxide phase formation. Obtaining iron oxide of the hematite type Fe_2O_3 after a heat treatment is accomplished which will allow us to complete our understanding of the synthesis process. The prepared materials were structurally and/or morphologically characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), specific surface area analysis (BET) and residual gas analysis (RGA).

The results contribute to the proposal of the mechanism of iron oxides formation.

-Second, it is a question of preparing electrodes based on iron oxide AC/ Fe_2O_3 and rGO/ Fe_2O_3 with important electrochemical properties in terms of specific capacitance C_{sp} . We predict a considerable improvement in the specific capacitance of the performed supercapacitors.

As a result, we can confirm that the use of this type of green surfactant opens the way to the manufacture of high-performance electrodes in terms of energy efficiency and respectful of the environment.

Key words

Goethite, Protohématite, Feroxyhite, Fe_2O_3 , Olive leaves extract OLE, specific capacitance C_{sp} , AC/ Fe_2O_3 and rGO/ Fe_2O_3