

ELABORATION DE LA POUDRE DE FER PAR ELECTROREDUCTION DES OXYDES DE FER OU HYDROXYDES DE FER DANS UNE SUSPENSION ALCALINE

ELABORATION OF IRON POWDER BY ELECTROREDUCTION OF IRON OXIDES
OR IRON HYDROXIDES IN ALKALINE SUSPENSION

H. BEN TEMAM

Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie,
ha_bentemam@yahoo.fr

RÉSUMÉ

L'objectif de notre travail consiste à étudier le procédé de fabrication électrochimique de la poudre de fer sur une cathode métallique. Pour cela un certain nombre de paramètres susceptibles d'avoir une influence sur les résultats ont été étudiés : la nature de la solution alcaline (NaOH, KOH), la concentration de l'oxyde de fer ou hydroxyde de fer utilisé, la densité de courant, le temps d'électrolyse, le mode d'agitation ainsi que la nature de la cathode.

Ce sujet a aussi été l'occasion de rechercher les conditions d'obtention d'un co-dépôt fer-métal afin d'obtenir du fer dopé.

Sous cet aspect, des tests successifs ont été réalisés pour caractériser le produit obtenu tels que, la diffraction des rayons X, la microscopie optique, la morphologie par microscopie électronique à balayage suivi d'une microanalyse (EDS).

MOTS CLES : Electrodeposition; Poudre de Fer; Suspension Alcaline.

ABSTRACT

The principal objective of this work consists to study the procedure of electrochemical elaboration of iron powder on metallic cathode. Many parameters susceptible to have an influence were studied: The nature of alkaline solution (NaOH, KOH), the iron oxide or hydroxide concentration, the current density, the electrolyze time, the agitation mode and the nature of the cathode.

This subject permits also to define the conditions to obtain a co-deposition iron-metal and so easily doped iron.

Under this aspect, successive tests were realized in order to characterize the obtained product. The X rays diffraction, optical microscopy, SEM and EDS were used.

KEY WORDS: Electrodeposition, iron powder, alkaline suspension.

1 INTRODUCTION

La préparation des fines particules métalliques connaît ces dernières années une importance particulière par le fait qu'elles possèdent un large champs d'application. A l'heure actuelle, dans l'industrie en particulier, les poudres de fer s'obtiennent par réduction des oxydes de fer par l'hydrogène, le carbone, l'oxyde de carbone à haute température, pyrolyse des aérosols, la co-précipitation, sol-gel, séchage par évaporation des gaz, réduction du borohydrure ou par électrolyse de sels métalliques sous forme ionique, suivie d'un broyage du dépôt. Les particules de fer sont intéressantes du fait de leur utilisation comme

catalyseur [1-5], enregistreur magnétique [6-8], nanoélectroniques [9-12], ferrofluides [13,14] et dans le secteur environnemental [15,16]. La réduction électrochimique de composés minéraux quasi-insolubles en suspension dans un milieu conducteur est un problème assez récent. Les travaux existants dans la littérature à ce sujet sont rares et, d'autre part, ne donnent que rarement un essai d'interprétation du mécanisme de la réduction. Des études récemment effectuées ont montrés que la présence de particules de fer augmentait la cinétique de dézingage par dissolution dans une suspension alcaline. En pratique, cette méthode de séparation peut être utilisée dans l'industrie automobile dans un procédé de recyclage de déchets de tôles en acier zingué, sans relâcher d'oxyde de

zinc polluant comme c'est le cas en fonderie. Cette solution paraît simple et économique mais pour ne pas se trouver face à une accumulation de pièces d'acier zingué dans l'attente de leur traitement, il est important de diminuer le temps de réaction, c'est à ce moment que l'utilisation de fines poudres de fer en tant que catalyseur semble intéressant [17]. Dans cet article, nous décrivons l'obtention des particules de fer et l'influence des paramètres expérimentaux sur la réduction cathodique des oxydes ou hydroxydes de fer dans une suspension alcaline.

2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans de l'eau distillée avec les produits commerciaux suivants : NaOH (Carlo Erba), Fe_2O_3 , FeO, FeOOH, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), Fe_3O_4 , chlorure de fer liquide FeCl_2 , $d = 1,26$ (Prolabo), $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich-chimie).

Les électrolyses ont été conduites dans des béciers contenant 300 ml de solution et deux électrodes. Le générateur de courant qui a été utilisé est un galvanostat de type redresseur de courant RCSR. Durant toutes les manipulations d'électrolyses, l'anode est utilisée par une tige d'acier, alors que la cathode est utilisée par les matériaux suivants : grille d'acier fine à petites mailles, grilles d'acier en métal déployé à grandes mailles et une tige d'acier. Toutes les expériences ont été menées à la température ambiante et à un courant constant de 1 A. La suspension est agitée mécaniquement. Un appareil à ultrasons CREST a été utilisé pour un deuxième mode d'agitation. A la fin des électrolyses, les échantillons ont été retirés du milieu alcalin, rincés à l'eau distillée puis à l'acétone avant d'être séchés à l'air libre. C'est la variation de masse qui permet les premières observations et interprétations sur ce qui s'est passé. Les premières analyses ont été complétées par une observation au microscope optique LEICA MS5 afin d'avoir un aperçu globale sur la qualité du dépôt ou de comparer différents échantillons. Par la suite, certains échantillons ont été observés et analysés au microscope électronique à balayage de type Joel équipé d'un appareil de microanalyse EDS afin d'avoir une idée sur la taille des grains et sur leur forme. Cette observation était suivie d'une microanalyse qui détermine les éléments chimiques présents dans les dépôts ainsi que leurs pourcentages. La diffraction des rayons X était effectuée sur un diffractomètre de type Rigaku-Geigerflex Cu- k_α .

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Electrosynthèse de particules de fer

La synthèse du fer métallique a été conduite sous un courant de 1 A et à la température ambiante. Les conditions expérimentales utilisées à savoir la nature du substrat, la concentration, la densité de courant et le mode d'agitation

ont été étudiés afin d'optimiser ces paramètres.

Quelques observations ont été constatées lors de l'électroréduction de particules solides des oxydes de fer ou hydroxydes de fer. (i) Quand la concentration du solide dans la suspension augmente, l'évolution du gaz à la cathode sera moins importante. (ii) Quand la suspension est utilisée pour plusieurs électrolyses successives, la quantité de fer électrodéposée sera moins importante. (iii) La masse de fer déposée sur la cathode dépend de la nature des additives ajoutées dans la suspension électrolytique. (iv) L'épaisseur du dépôt de fer électrodéposé n'est pas uniforme le long de la cathode. La masse du dépôt en bas de la cathode est plus importante qu'en haut, cela est dû à la répartition des particules solides ainsi que leur granulométrie.

3.2 Caractérisation des produits synthésésés

Le produit électrodéposé à la cathode était analysé dans le but d'obtenir des informations relatives à sa composition chimique et sa structure. Quelque soit la nature de l'oxyde de fer ou hydroxyde de fer utilisé, le dépôt obtenu est du fer métallique comme le montre le diffractogramme des RX (fig. 1). Les observations au MEB ont montré que les dépôts cathodiques étaient identiques quelque soit, d'une part la nature de l'oxyde de fer, d'autre part la concentration. Dans ce cas, la taille des particules est inférieure au micromètre. A certains endroits de la cathode, il est possible d'observer des amas formés de ces particules. Dans d'autres endroits, ce sont plutôt des particules plus grosses qui sont présentes. L'utilisation des chlorures ou sulfates de fer conduit à la croissance dendritique du dépôt cathodique de taille inférieure au micromètre obtenu sur une grille en acier comme le montre la figure (fig. 2). Par contre pour une agitation par ultrason, la taille des particules déposées sur la grille en acier est de l'ordre nanométrique. La répartition de ces grains n'est pas homogène mais le recouvrement de l'électrode est total (fig. 3). L'analyse chimique par EDS du dépôt cathodique obtenu après électrolyse dans la suspension alcaline des oxydes ou hydroxydes de fer quelque soit le mode d'agitation est du fer pur (fig. 4).

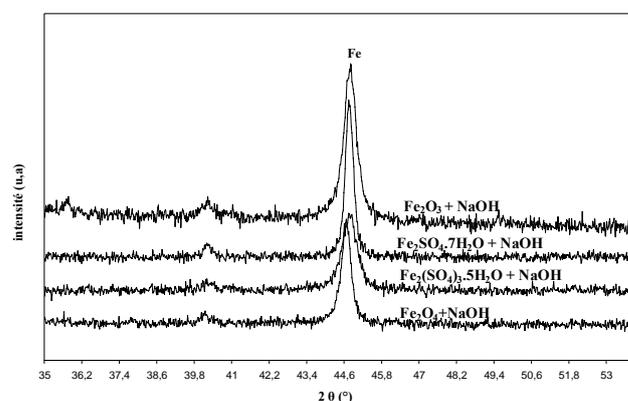


Figure 1 : Diffractogramme des RX de la poudre de fer obtenus à partir des différents bains

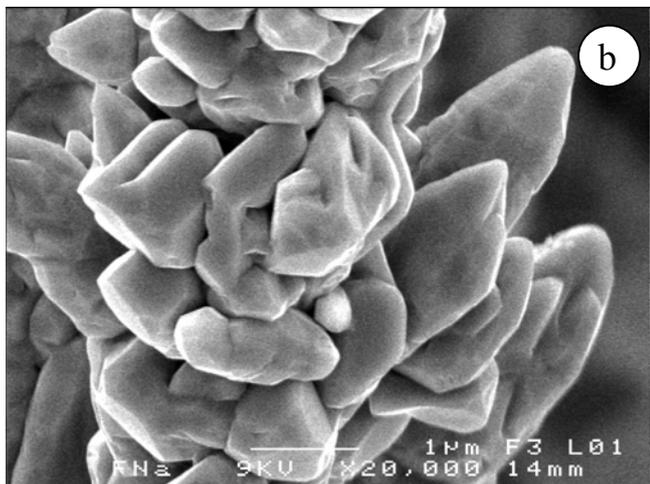
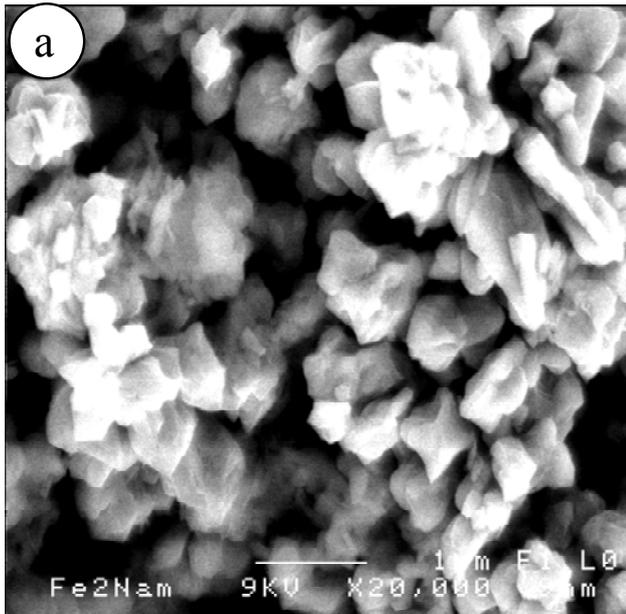


Figure 2 : Morphologie du dépôt cathodique obtenu sur une grille en acier à partir du bain : $Fe_2O_3 + NaOH$; (b) $FeCl_2 + NaOH$; sous agitation magnétique.

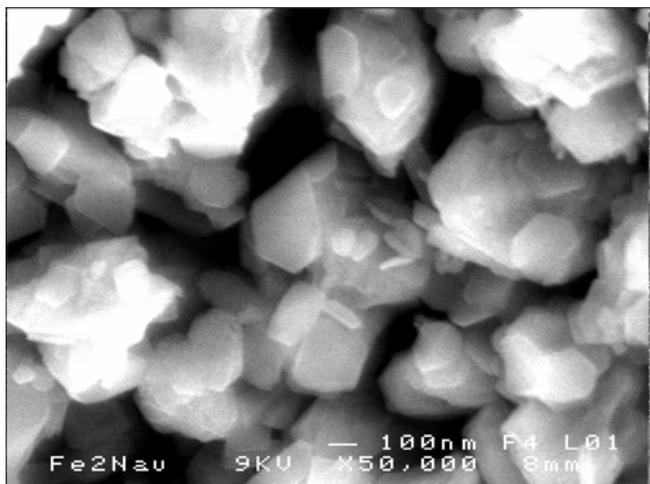


Figure 3 : Morphologie du dépôt cathodique obtenu sur une grille en acier à partir du bain : $Fe_2O_3 + NaOH$ sous agitation ultrasonore

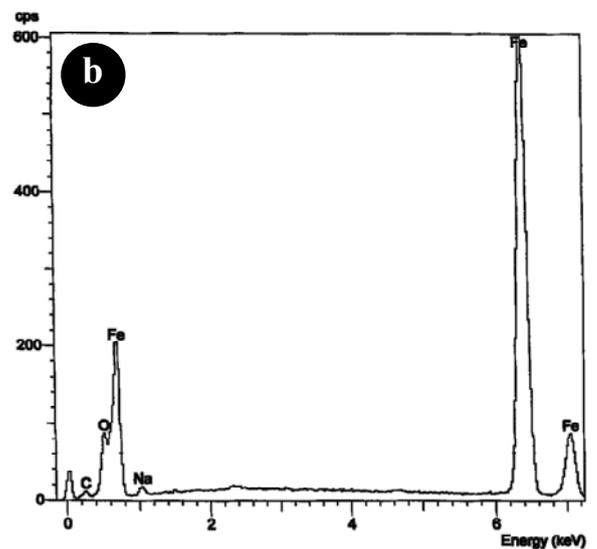
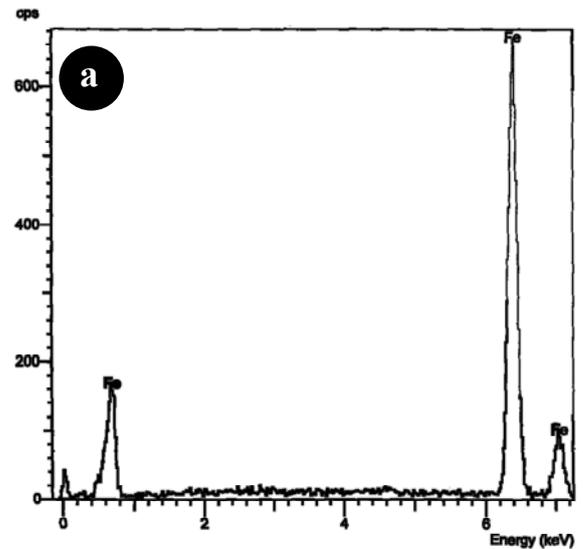


Figure 4 : Microanalyse de la poudre de fer obtenue sous : (a) agitation mécanique ; (b) agitation ultrasonore.

4 CONCLUSION

La réduction cathodique des particules solides des oxydes de fer ou hydroxydes de fer produit la poudre de fer métallique dont la forme dépend de la nature du substrat. Cette observation est en accord avec la réduction des particules solides. Un autre argument est obtenu pour l'absence de l'évolution d'hydrogène à la cathode quand la concentration de l'oxyde de fer est élevée. Ensuite, l'augmentation de certains paramètres comme la concentration en oxyde de fer, l'amplitude du courant ou la surface des électrodes a provoqué une augmentation parallèle de la quantité de dépôt. On retrouve cette même augmentation de dépôt quand, dans des conditions expérimentales similaires, le courant appliqué est de type pulsé, cette technique présente aussi la particularité d'affiner la granulométrie du dépôt. Enfin, plusieurs

expériences ont été menées dans le but de déposer du fer peut être réalisé sur de cathodes de fer, d'acier inoxydable ou de cuivre. La structure du fer métallique observée par microscopie électronique à balayage a révélé la formation des particules inférieure au micrométrique et même nanométrique en utilisant une agitation par ultrasons. Ces observations conduisent à conclure que la réduction électrochimique des oxydes de fer ou hydroxydes de fer est une méthode facile et économique pour synthétiser la poudre de fer de taille micrométrique et même nanométrique.

RÉFÉRENCES

- [1] Li Xie, Chii Shang, *Chemosphere* 64 (2006) 919.
- [2] I. Flis-Kabulska, T. Zakroczymski, J. Flis, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2966.
- [3] G. M. Santos, M. Mazon, J. R. Southon, S. Rifai, R. Moore, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 259 (2007) 308.
- [4] M. D'Elia, L. Calcagnile, G. Quarta, C. Sanapo, M. Laudisa, U. Toma, A. Rizzo, *Nucl. Instr. And Meth. B* 223-224 (2004) 278.
- [5] R. T. Yang, J. P. Chen, *J. Catal.* 115 (1998) 52.
- [6] G. Bate, *J. Magn. Mater.* 100 (1991) 413.
- [7] M. P. Morales, S. A. Walton, L. S. Prichard, C. J. Serna, D. P. E. Dickson, K. O'Grady, *J. Magn. Mat.* 190 (3) (1998) 357.
- [8] L. C. Varanda, M. Jafelicci, Jr. And G. F. Goya, *J. Magn. Mat.* , 226-230 (2001) 1933.
- [9] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, A. Govndaraj, B. C. Satshkumar, P. John Thomas, *Pure Appl. Chem.* 72 (1-2) (2000) 21
- [10] J. H. Fendler, Ed. "Nanoparticles and Nanostructured Films". Wiley -VCH. Weinheim. (1998).
- [11] P. Braunstein, G. Oro, P. R. Raithby, Eds., "Metal Clusters in Chemistry, Nanomaterials and Solid State Chemistry", Vol. 3. Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [12] G. Markovich, C. P. Collier, S. E. Henrichs, F. Remacle, R. D. Levine, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 397.
- [13] "Magnetic fluids and applications handbook" Berkovski Ed., Begell House Inc. Publ., N. Y. (1996).
- [14] E. Dubois, J. Chevalet, R. Massart, *J. Mol. Liquids*, 83 (1999) 243.
- [15] Farrell, J. Melitas, N. Kason, M., and Li, T., *Environ. Sci. Technol.* 34 (2001) 2549.
- [16] C. Schuetz, K. Winther, P. Kjeldsen, *Environ. Sci. Rechnol.* 34 (2001) 2557.
- [17] V. Alonzo, A. Darchen, D. Hauchard, S. Paofai, 48 (2003) 951.