

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix- Travail- Patrie

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

FACULTE DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE

BP : 812 Yaoundé, Cameroun



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace- Work- Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

P.O. Box 812 Yaoundé, Cameroon

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATIONS

RESEARCH AND DOCTORAL TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND APPLICATIONS

LABORATOIRE DE CHIMIE DES MATERIAUX

Synthèse par co-précipitation des succinates, caractérisation, propriétés optiques et électrocatalytiques de l'oxyde mixte de zinc-cuivre.

Mémoire rédigé en vue de l'obtention du Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie des Matériaux

Par :

NZEKET Hilda Karen Perrine

Matricule : 17Y069

Licenciée en Chimie



Jury :

Rapporteur :

Dr. LONTIO FOMEKONG. R

Chargé de cours

Président :

KAMGANG YOUBI. G

Maitre de conférences

Examineur :

MBENE KENNETH

Maitre de conférences

DÉDICACE

- **Ma mère Mme. Ngougoure Marie Claire épouse**

Samba;

- **Mon époux M. Ngoucheme Elvis Serge ;**

- **Mes enfants Ngoucheme (Aaron, Adelaïde, Auguste, Arielle, Aurore.)**

- **Mon frère M. Ngatchou Nsangou Kevin.**

REMERCIEMENTS

Ce travail, réalisé au Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'École Normale Supérieure de Yaoundé I, n'aurait pas été possible sans le soutien de certaines personnes.

Je souhaite adresser un chaleureux merci au Dr. LONTIO FOMEKONG Roussin, mon Directeur de mémoire, pour la proposition de ce sujet, la supervision et le suivi de sa progression. Ses idées, ses conseils, et surtout sa rigueur dans le travail m'ont édifié à la culture du discernement et de la persévérance. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma très vive reconnaissance.

Mes pensées vont à l'endroit de tous les enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I et particulièrement ceux du Département de Chimie, pour leurs enseignements et leurs encadrements.

Mes sincères remerciements s'adressent également aux responsables des Laboratoires de Physico-Chimie des Matériaux Minéraux de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I et l'institut de la Recherche pour les Matériaux du Centre Aérospatial Allemand pour les caractérisations expérimentales effectuées.

Je remercie le Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé I et plus précisément le Dr. MBENE KENNETH, M. KAMMI YONTCHOU Paulin qui par leurs expertises, leurs rigueurs, leurs patiences et leurs disponibilités ont su me guider lors de mes premiers pas dans la recherche et tout au long de la rédaction de ce mémoire.

Toute ma gratitude va à l'endroit de mes camarades de promotion et en particulier ceux avec qui j'ai partagé la même équipe de recherche, notamment KAMGA MEFFO Carelle et LEUMANI Kévine pour le temps qu'ils m'ont accordé, leur amitié, l'esprit de partage et l'atmosphère joyeuse que nous avons entretenue durant tous ces moments de travail.

J'exprime enfin ma reconnaissance et ma sympathie à tous ceux qui de près ou de loin ont participé d'une quelconque façon à l'aboutissement de ce travail.

TABLE DE MATIÈRES

DÉDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DE MATIÈRES	iv
LISTE DES ABRÉVIATIONS	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES PHOTOS.....	viii
LISTE DES TABLEAUX	ix
RÉSUMÉ.....	x
ABSTRACT	xi
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
I-1- Généralités sur les oxydes métalliques	3
I-1-1- Oxyde de zinc.....	3
I-1-1-1- Brève généralité sur l'oxyde de zinc	3
I-1-1-2- Propriétés de l'oxyde de zinc.....	4
I-1-1-3- Applications de l'oxyde de zinc	5
I-1-1-4- Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc	6
I-1-2- Oxyde de cuivre	8
I-1-2-1- Généralités sur l'oxyde de cuivre	8
I-1-2-2- Propriétés	9
I-1-2-3- Applications de l'oxyde de cuivre	10
I-1-2-4- Méthodes de synthèse de l'oxyde de cuivre	10
I-1-3- Oxyde mixte zinc-cuivre	11
I-2- Méthode par co-précipitation	12
I-3- Succinates métalliques ($C_4H_4O_4M$; $M = Zn, Cu$)	13
I-4- Ligand succinate.....	13
I-5- Propriétés optiques des matériaux	14
I-6- Electrolyse de l'eau	15
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	17
II-1- Réactifs et Matériel.....	17

II-1-1- Réactifs	17
II-1-2- Matériel	17
II-2- Synthèse des précurseurs	18
II-2-1- Synthèse des carbonates simples et mixtes de zinc et de cuivre	18
II-2-1-1- Mode Opératoire	18
II-2-2- Synthèse des succinates simples et mixtes de zinc-cuivre	19
II-2-2-1- Mode opératoire.....	20
II-3- Synthèse des oxydes métalliques	21
II-4- Caractérisation des précurseurs et des produits de décomposition.....	22
II-4-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	22
II-4-2- Analyse par diffraction des rayons X	23
II-4-3- Analyse par UV-Vis.....	23
II-4-4- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX).....	23
II-4-5- Test électrocatalytique ou galvanopotentiometrie.....	24
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	25
III-1- Résultats des caractérisations des précurseurs	25
III-1-1- Aspect physique des succinates métalliques (précurseurs d'oxydes) synthétisés	25
III-1-2- Analyse par spectroscopie IR.....	26
III-1-3- Analyse UV-Vis	29
III-1-4- Analyse par DRX	30
III-2- Résultats des caractérisations des produits de décomposition	31
III-2-1- Aspect physique des produits de décomposition	31
III-2-2- Analyse par spectroscopie IR.....	32
III-2-3- Analyse par DRX	33
III-2-4- Analyse par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX).....	36
III-2-5- Analyse par MEB.....	38
III-2-7- Propriétés optiques : calcul des énergies des bandes interdites.....	39
III-3-- Application à l'électrocatalyse : réaction d'évolution d'hydrogène.....	42
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	44

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	: Données structurales de ZnO	4
Tableau II	: Quelques propriétés optiques de ZnO	4
Tableau III	: Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc.....	7
Tableau IV	: Méthodes de synthèse de l'oxyde de cuivre.....	10
Tableau V	: Réactifs utilisés.	17
Tableau VI	: assignation des bandes caractéristiques IR du zinc succinate	27
Tableau VIII	: Analyse élémentaire des produits de décomposition ZnCuO6 et ZnCuO24..	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO) type Wurzite	3
Figure 2 : Aspect physique de l'oxyde de cuivre II CuO (a) et celui de l'oxyde de cuivre I Cu ₂ O (b).	8
Figure 3 : Structure cellulaire unitaire de l'oxyde cuivrique (CuO) et cuivreux (Cu ₂ O)	9
Figure 4 : Structure des carboxylates métalliques selon le type d'interaction métal-ligand. (I) Forme ionique ou non coordonnée, (II) coordination monodentée, (III) coordination chélatrice bidentée, (IV) coordination pontante bidentée	14
Figure 5 : Spectres IR du zinc succinate, du cuivre succinate.	26
Figure 6 : Superposition des spectres IR des précurseurs : zinc succinate (Znsuc), du cuivre succinate (Cusuc) et les quatre succinates mixtes de zinc cuivre à 6 %, 12 %, 18% et 24 % en cuivre.	28
Figure 7 : spectre UV-Vis des précurseurs succinates simples et mixtes	30
Figure 8 : Diffractogramme des succinates simples et mixtes.	29
Figure 9 : Spectre IR des produits de décomposition des succinates métalliques à 550 °C .	32
Figure 10 : Diffractogramme du produit de décomposition du zinc succinate	33
Figure 11 : Diffractogramme du produit de décomposition du cuivre succinate.....	34
Figure 12 : Diffractogramme de tous les produits de décomposition des succinates	35
Figure 13 : Diminution de l'intensité de pic de diffraction avec augmentation de la proportion en Cu.	36
Figure 14 : Spectre EDX des produits de décomposition des succinates métalliques mixtes	37
Figure 15 : MEB du produit de décomposition du zinc succinate.	38
Figure 16 : MEB des produits de décomposition des succinates mixtes à 6 % (a) et 24 % (b).	39
Figure 17 : spectre UV-Vis des oxydes simples et mixtes.....	40
Figure 18 : Courbes ($\alpha h\nu$) ² en fonction de l'énergie pour tous les oxydes synthétisés.....	41
Figure 19 : Évolution de la bande interdite en fonction de la proportion de cuivre.....	42
Figure 20 : Tracer de LSV des échantillons d'oxydes métalliques.....	43
Figure 21 : Histogramme de la surtension des différents matériaux.....	43

LISTE DES PHOTOS

Photo 1 : Dispositif de synthèse des précurseurs	21
Photo 2 : Four utilisé pour la décomposition thermique des succinates métalliques	21
Photo 3 : Appareil d'analyse spectroscopie UV-Vis.....	23
Photo 4 : Appareil D'analyse Electrochimique	24
Photo 5 : Aspect Physique Des Succinates Métalliques Synthétisés : A) Zinc Succinate ; B) Cu/Zn Succinate (6% Cu) ; C) Cu/Zn Succinate (12% Cu) ; D) Cu/Zn Succinate (18% Cu) ; E) Cu/Zn Succinate (24% Cu) ; F) Cuivre Succinate.....	25
Photo 6: Aspect Physique Des Produits De Décomposition Des Succinates Métalliques : A) Zinc Succinate ; B) Cu-Zn Succinate (6% Cu) ; C) Zn-Cu Succinate (12 % Cu) ; D) Zn-Cu Succinate (18 % Cu); E) Zn-Cu Succinate (24 % Cu); F) Cuivre Succinate.	31

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AHC	:	Ammonium Hydrogen Carbonate
Cusuc	:	Cuivre succinate
CTAB	:	Cetyltrimethylamminium Bromide
CVD	:	Chemical Vapour Deposition
DRX	:	Diffraction des Rayons-X
EDX	:	Energy Dispersive X-ray
HER	:	Hydrogen Evolution Reaction
IRTF	:	Infra Rouge à Transformé de Fourier
LSV	:	Linear Sweep Voltammetry
MEB	:	Microscopie Électronique à Balayage
OER	:	Oxygen Evolution Reaction
RHE	:	Reversible Hydrogen Electrode
RTA	:	Reflexion Totale Atténuée
UV-Vis	:	UltraViolet-Visible
Znsuc	:	Zinc succinate
Zncusuc6, Zncusuc12,	:	Succinates mixtes de zinc(II)-cuivre(II) avec 6 %, 12%, 18 % et 24 % de cuivre, respectivement
Zncusuc18, Zncusuc24	:	
ZnCuO6, ZnCuO12,	:	Oxydes mixtes de zinc(II)-cuivre(II) avec 6 %, 12%, 18 % et 24 % de cuivre, respectivement
ZnCuO18, ZnCuO24	:	

RÉSUMÉ

Dans ce travail, six oxydes métalliques : ZnO, CuO et quatre oxydes mixtes de zinc-cuivre ($x = 6 \%$, 12% , 18% et 24%) ont été synthétisés par décomposition thermique des succinates métalliques correspondant (précurseurs), préalablement préparés par co-précipitation en solution alcoolique. Ces précurseurs ont d'abord été caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), par Diffraction des Rayons X (DRX) et par spectrophotométrie UV-visible. Pour mettre en évidence la présence des oxydes métalliques obtenus après décomposition des précurseurs, les produits de décompositions ont été caractérisés par IRTF, DRX, spectrophotométrie UV-visible, Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX).

L'analyse IRTF des précurseurs a mis en évidence la présence des groupements fonctionnels attendus et celle des produits de décomposition a mis en évidence l'absence des groupements chimiques caractéristiques du ligand succinate et a confirmé la présence uniquement des liaisons Métal-Oxygène (Zn-O et Cu-O). L'analyse par DRX a montré qu'il s'est formé l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de cuivre (CuO) pour les oxydes simples et pour les oxydes mixtes on a une phase de ZnO dopé au cuivre à 6% et 12% et l'apparition d'une deuxième phase au-delà. L'analyse UV-Vis a montré la présence des bandes d'absorption caractéristiques aux métaux de transitions impliqués dans la synthèse. De la MEB des oxydes, on a constaté une augmentation de l'agglomération et une augmentation de la taille des particules avec la proportion en cuivre dans les oxydes mixtes. L'analyse par dispersion d'énergie x (EDX) a révélé que les oxydes mixtes contenaient uniquement 3 éléments (Zn, Cu et O) dans les proportions visées. La détermination des valeurs de la bande interdite optique a révélé une diminution significative avec l'ajout de la fraction en cuivre dans les oxydes mixtes. Les tests électrocatalytiques pour l'électrolyse de l'eau ont montré une diminution de la surtension requise pour la réaction d'évolution d'hydrogène en milieux basique avec l'augmentation de la proportion en cuivre dans les oxydes mixtes par rapport aux oxydes simples.

Mots clés : Co-précipitation, succinate métallique, précurseurs, propriétés électrocatalytique, oxydes métalliques mixtes.

ABSTRACT

In this work, six metal oxides: ZnO, CuO and four mixed zinc-copper oxides ($x = 6\%$, 12% , 18% and 24%) were synthesized by thermal decomposition of the corresponding metal succinates (precursors), previously prepared by co-precipitation in alcoholic solution. These precursors were first characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) and UV-visible spectrophotometry. To highlight the presence of metal oxides obtained after decomposition of the precursors, the decomposition products were characterized by FTIR, XRD, UV-visible spectrophotometry, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX).

FTIR analysis of the precursors highlighted the presence of the expected functional groups and that of the decomposition products highlighted the absence of the chemical groups characteristic of the succinate ligand and confirmed the presence only of the Metal-Oxygen bonds (Zn-O and Cu-O). XRD analysis showed that zinc oxide (ZnO), copper oxide (CuO) were formed for simple oxides and mixed oxides showed one phase of ZnO doped with copper at 6 and 12% and two phases at the high proportion. UV-Vis analysis showed the presence of absorption bands characteristic of the transition metals involved in the synthesis. From the MEB of the oxides, an increase in agglomeration and an increase in particle size with the proportion of copper in mixed oxides. Energy dispersive x-ray (EDX) analysis revealed that the mixed oxides contained only 3 elements (Zn, Cu and O) in the targeted proportions. Determination of optical band gap values revealed a significant decrease with the addition of copper fraction in mixed oxides. Electrocatalytic tests for water electrolysis have shown a decrease in the overvoltage required for the hydrogen evolution reaction in basic media with the increase in the proportion of copper in mixed oxides compared to simple oxides.

Key words : Co-precipitation, metal succinate, precursors, electrocatalytic properties, mixed metal oxides.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La transition énergétique, motivée par l'urgence climatique et l'épuisement des ressources fossiles, suscite un intérêt croissant pour les technologies propres et durables. Parmi celles-ci, la production d'hydrogène vert, obtenu par électrolyse de l'eau à partir d'énergies renouvelables, s'impose comme une solution prometteuse pour limiter l'émission des gaz à effet de serre dans de nombreux secteurs. L'efficacité de cette technologie repose en grande partie sur le développement de nouveaux matériaux, capables de catalyser les réactions électrochimiques de manière plus performante et à moindre coût. Les métaux nobles, tels que le platine et l'iridium, sont reconnus pour leur excellente activité catalytique à cet effet. Néanmoins, leur coût élevé et leur rareté limitent leur utilisation à grande échelle. Face à ces contraintes, les oxydes métalliques émergent comme des candidats prometteurs en raison de leur abondance, de leur stabilité chimique et de leur flexibilité en termes de composition. L'oxyde de zinc est un matériau doué de propriétés optiques, moins coûteux, très abondant, non toxique et de structure facilement ajustable mais possède une faible propriété électrocatalytique (**Matchim et al., 2024**). Le dopage de ZnO avec des éléments tels que le cobalt (**Fomekong et al., 2023**), le fer (**Matchim et al., 2024**) permet d'ajuster finement ces propriétés, ouvrant ainsi la voie à la conception de matériaux sur mesure pour l'électrocatalyse. Pour la synthèse de tels matériaux plusieurs méthodes ont été mises sur pied. Parmi ces méthodes, nous avons le chamottage (**Perrot, 1994**), la méthode sol-gel (**Durai et al., 2017**), la méthode solvo/hydrothermal et la co-précipitation (**Fomekong et al., 2015**). La taille des particules, leur morphologie ainsi que le ratio des éléments dépendent de la méthode de synthèse choisie et influencent considérablement les propriétés du matériau (**Kammi, 2022**). Parmi les différentes méthodes de synthèse des oxydes métalliques, la co-précipitation se distingue par sa simplicité et sa versatilité. Elle permet d'obtenir des matériaux nanostructurés présentant une grande surface spécifique, facteur clé pour optimiser les performances électrocatalytiques. De plus, le choix du ligand utilisé lors de la coprécipitation peut influencer significativement les propriétés finales du matériau, en contrôlant la taille des particules, leur morphologie et leur distribution de taille des pores.

Dans ce contexte, le présent travail vise à synthétiser et caractériser des oxydes mixtes de zinc et de cuivre obtenus par co-précipitation en utilisant comme ligand l'ion succinate. En particulier, nous nous intéresserons à l'influence de la teneur en cuivre sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électrocatalytiques de ces matériaux. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans

l'électrolyse de l'eau et de développer de nouveaux catalyseurs plus performants pour la production d'hydrogène vert.

Afin d'atteindre l'objectif principal, plusieurs objectifs spécifiques ont été définis :

- ❖ Synthétiser par co-précipitation et caractériser les précurseurs : zinc succinate, cuivre succinate et succinate mixte de zinc-cuivre (avec différentes proportions de cuivre : 6%, 12%, 18%, et 24%)
- ❖ Décomposer thermiquement les précurseurs pour obtenir les oxydes à l'aide d'un four
- ❖ Caractériser structuralement les précurseurs et les produits de décomposition des précurseurs (oxydes).
- ❖ Evaluer les propriétés optiques et électrocatalytiques des oxydes métalliques obtenus.

Ce mémoire est réparti comme suit :

- Une introduction générale,
- Les chapitres 1, 2 et 3,
- Une conclusion générale et des perspectives,
- Les références bibliographiques.

Le chapitre 1 : Revue de la littérature, présente une généralité sur le travail. Le chapitre 2 : Matériel et méthodes, présente le matériel et les réactifs utilisés et donne les procédures de synthèse et de caractérisation des composés obtenus. Le chapitre 3 : Résultats et discussion, présente et discute les différents résultats obtenus.

**CHAPITRE I : REVUE DE LA
LITTÉRATURE**

I-1- Généralités sur les oxydes métalliques

I-1-1- Oxyde de zinc

I-1-1-1- Une brève généralité sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) dans la nature est connu sous le nom de Zincite, il peut cristalliser sous trois phases (structures) selon les conditions de dépôt, la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite), la phase cubique B3 (Blende) et la structure B1 Rocksalt (NaCl). Il est très connu dans la phase hexagonale compacte (Wurtzite) qui est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions normales (température ambiante, Pression atmosphérique) avec des paramètres de maille $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$. La phase cubique (Blende) est obtenue lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, par contre la structure cubique face centrée (CFC) ou Rocksalt (NaCl) est une phase métastable, elle est obtenue quand il est élaboré à hautes pressions (10-15 GPa) (Cullity et Rstock, 2001). La **Figure 1** présente la structure Wurtzite du ZnO, dans cette structure, les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b (Patwari et al., 2013) : Zn : $(0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/2)$ et O : $(0, 0, u) ; (1/3, 2/3, u+1/2)$ avec $u = 0,375$.

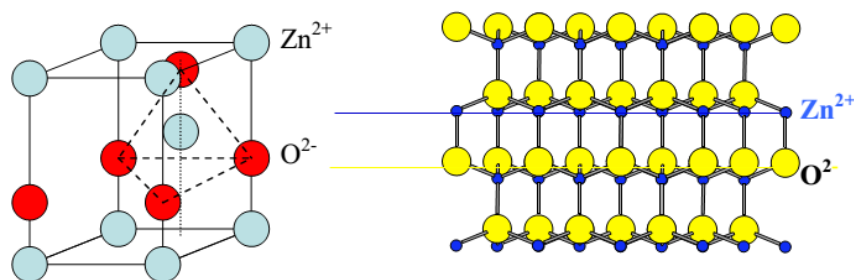


Figure 1: Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO) type Wurtzite (KAMMI, 2022)

Les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact (Chatterjee et al., 2016), où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène, chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène formant un tétraèdre, de même qu'un oxygène est entouré de 4 atomes de zinc. Le **Tableau I** montre les données structurales de l'oxyde de zinc.

Tableau I : Données structurales de ZnO (Fang et Liu, 2017)

Réseaux		Hexagnale wurtzite	
Paramètre de maille		a = 3.250 Å c/a = 1.602 c = 5.206 Å	
Distance entre O ²⁻ Zn ²⁺ (les plus proches voisins)		Suivant l'axe cd = 1.96 Å Pour les trois autres d = 1.98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1.31 Å	O neutre = 0.66 Å
	Liaison ionique	Zn ²⁺ = 0.60 Å Zn ²⁺ = 0.70 Å Zn ²⁺ = 0.78 Å Zn ²⁺ = 0.60 Å	O ²⁻ = 1.38 Å O ²⁻ = 1.32 Å O ²⁻ = 1.24 Å O ²⁻ = 1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ²⁺ = 0.74 Å O ²⁻ = 1.24 Å	

I-1-1-2- Propriétés de l'oxyde de zinc

▪ Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV (HU et al., 2010) (transparent dans le visible et l'infrarouge), son indice de réfraction statique à l'état massif est égal à 2 (Baral et al., 2017). Les propriétés optiques de ZnO sous forme de couche mince varient en fonction des conditions de dépôt, sa transparence peut atteindre jusqu'à 90 % (Baral et al., 2017 ; Vidya et al., 2011). Le **Tableau II** présente les propriétés optiques de l'oxyde de zinc.

Tableau II : Quelques propriétés optiques de ZnO (Félix-Quintero et al., 2017)

Constante diélectrique	$\epsilon_1 = 8.7$, $\epsilon^\infty = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 – 2.029
Largeur de la bande interdite	3.34 eV
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90 %

▪ Propriétés de photoluminescence

La photoluminescence est l'émission de la lumière par un semi-conducteur lorsqu'il est excité par un faisceau de lumière. L'émission des couches de ZnO a été étudiée intensivement

en raison de son efficacité de luminescence élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) (**Soares et al., 2017**). Deux émissions principales ont été observées dans le ZnO, la première dans l'UV, est attribuée à la recombinaison des excitons. La deuxième dans le visible est liée aux défauts dans le matériau tels que les vacances de Zinc (VZn), d'oxygène (VO), le zinc et l'oxygène interstitiels (Zni, Oi) et les anti-sites de Zinc et d'oxygène (ZnO, OZn). La plupart des études sur la luminescence visible ont porté sur les émissions verte et jaune, mais très peu concernent le bleu car il est rare d'observer des bandes bleues d'intensité significative (**Mariappan et al., 2012**). Zeng et al., ont mis en évidence cette émission bleue sur des échantillons préparés par des méthodes de synthèse non-stœchiométriques (**Mariappan et al., 2012 ; Ahn, et al., 2009**). D'autre part, (**Pawar et al., 2002**) ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g = 3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La photoluminescence peut nous informer sur la nature et les niveaux des défauts dans le matériau (**Vidya, et al., 2011**).

▪ Propriétés catalytiques

Le ZnO possède des propriétés chimiques intéressantes en particulier celle d'absorption de surface. Une des applications possibles concerne le piégeage et la captation chimique de gaz (H_2S , CO_2 , O_3 , H_2 et CH_4) ou d'humidité. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques très prometteuses dues à l'efficacité du processus d'oxydoréduction. Les poudres en suspension dans l'eau jouent un rôle essentiel de catalyseur photochimique pour les réactions d'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...) ou encore l'oxydation des phénols (**Kansal et al., 2007 ; Navarro et al., 2009**). Ces nombreuses propriétés physico-chimiques en font du ZnO un matériau particulièrement intéressant dans le domaine photocatalytique pour dégrader des polluants organiques.

I-1-1-3- Applications de l'oxyde de zinc

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, ...) qui font du ZnO un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après :

- **Cellules photovoltaïques (Baxter et al., 2005)**

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune appelée trou. L'énergie photovoltaïque est basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique au moyen d'une cellule solaire photovoltaïque. Ces cellules ont la particularité de fournir directement une puissance électrique continue lorsqu'elles sont exposées au rayonnement solaire. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap situé dans la gamme du rayonnement solaire (entre 1 et 5 eV) pour absorber le maximum de photons. Un photon de lumière incidente permet de mettre en mouvement un électron qui est éjecté du matériau semiconducteur, produisant ainsi un courant électrique.

- **Diodes électroluminescentes.**

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse. Son fonctionnement repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur. L'oxyde de zinc a été utilisé aussi dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse (Lee et al., 2009).

I-1-1-4- Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc

La variété des méthodes de production de ZnO, telles que la précipitation en solution aqueuse, la synthèse hydrothermale, le procédé sol-gel, etc... permet d'obtenir des produits dont les particules diffèrent par leur forme, leur taille et leur structure spatiale. Ces méthodes sont décrites dans le **Tableau III**.

Tableau III : Méthodes de synthèse de l'oxyde de zinc

Méthode de synthèse	Precurseurs	Conditions de synthèse	Proprietes	Références
Précipitation	Zn(CH ₃ COO) ₂ , et KOH comme solutions Aqueuses	température du processus : 20-80 °C ; séchage : 120 °C	diamètre des particules : 160-500 nm, BET : 4-16 m ² /g	(Kołodziejczak-Radzimska et al., 2010)
Sol-gel	Zn(NO ₃) ₂ , NaOH	synthèse : 2 h ; séchage : 2 h, 100 °C	particules de taille sphérique d'environ 40 nm	(Lanje et al., 2013)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , acide oxalique, éthanol et Méthanol	Température de réaction : 60 °C ; séchage : 24 h, 80 °C ; calcination : 500 °C	Structure de la zincite ; particules agrégées : ~100 nm ; forme de bâtonnet ; particules L : ~500 nm, D : ~100 nm ; BET : 53 m ² /g.	(Mahato et al., 2009)
	Zn(CH ₂ COO) ₂ , acide oxalique (C ₂ H ₂ O ₄), éthanol	réaction : 50 °C, 60 min ; séchage du gel : 80 °C, 20 h ; calcination : sous flux d'air pendant 4 h à 650 °C	structure hexagonale wurtzite ; particules uniformes, de forme sphérique	(Benhebal et al., 2013)
Hydrothermale	Zn(CH ₃ COO) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , LiOH, KOH, NH ₄ OH	reaction: 10–48 h, 120–250 °C	structure hexagonale (wurtzite), taille des microcristallites : 100 nm-20 µm	(Dem'Yanets et al., 2006)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , NH ₃ , zinc 2-ethylhexanoate, TMAH, éthanol, 2-propanol	Durée de l'autoclavage : 15 min, 2-72 h ; pH final : 7-10	particules avec des extrémités irrégulières et des trous ; les agrégats sont constitués de particules de 20-60 nm, BET : 0,49-6,02 m ² /g. 20-60 nm, BET : 0,49-6,02 m ² /g	(Musić et al., 2005)

I-1-2- Oxyde de cuivre

I-1-2-1- Généralités sur l'oxyde de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages. Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) de couleur rougeâtre et l'oxyde cuivrique (CuO) de couleur noire. Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes (Ahlem et al., 2018). La Figure 2 présente l'aspect physique des oxydes cuivreux et cuivriques.



Figure 2 : Aspect physique de l'oxyde de cuivre II CuO (a) et celui de l'oxyde de cuivre I Cu_2O (b).

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre (CuO , Cu_2O) ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés (Gopalakrishnan et al., 2012). Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines (Figure 3) et des propriétés physiques différentes (Wang, 2006). Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines; dans les cellules solaires (Al-Kuhaili et al., 2008), les batteries (Liu et al., 2011), les supraconducteurs (Zhang et al., 2007), les systèmes de stockage magnétiques (Kumar et al., 2000), les capteurs de gaz (Ghodselaiah et al., 2008), la catalyse (Li et al., 2007), les revêtements électrochromes (Akhavan et al., 2009) et les matériaux diélectriques pour micro-ondes (Engin et al., 2009), les capteurs biologiques.

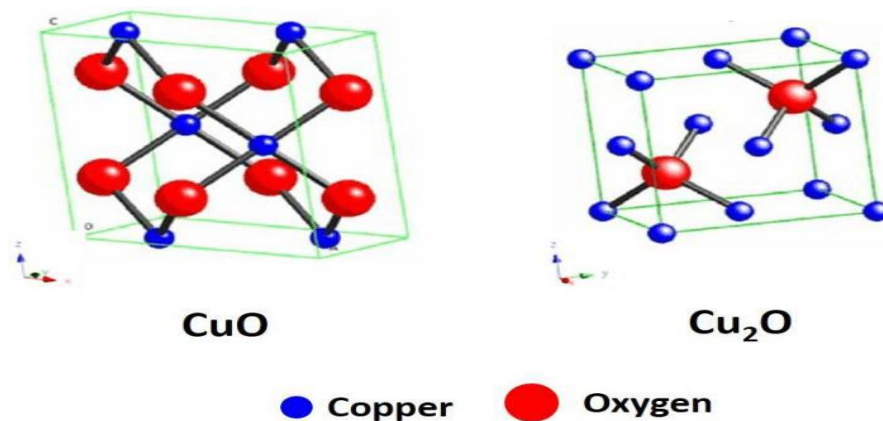


Figure 3 : Structure cellulaire unitaire de l'oxyde cuivrique (CuO) et cuivreux (Cu₂O) (**Pike et al., 2006**)

L'oxyde cuivrique CuO est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace C_2/c , la maille monoclinique contient quatre molécules CuO, ses constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé. L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de $6,4 \text{ g/cm}^3$. Il dispose également d'un point de fusion élevé (1330°C) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. (**Kannaki et al., 2012**)

I-1-2-2- Propriétés

▪ Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bandes. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités. La largeur de la bande interdite (gap) représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction.

▪ Propriétés optiques

Les couches minces de CuO ont une transparence entre 0 et 80 % dans la région visible et un indice de réfraction varie dans la plage de 1.5 à 3.5 (**Yang et al., 2011**). Les défauts ponctuels

natifs sont intrinsèques aux semi-conducteurs, ils jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des semi-conducteurs. Les propriétés optiques du CuO varient en fonction de divers facteurs tels que : la taille des grains, la température du substrat, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation, les paramètres structuraux, les défauts et les troubles, ainsi que les techniques et les conditions de dépôt (Ahlem et al., 2018).

I-1-2-3- Applications de l'oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre est un matériau largement utilisé. Il a été appliqué à la catalyse, aux matériaux supraconducteurs, aux matériaux thermoélectriques, aux matériaux sensibles, au verre, à la céramique et à d'autres domaines. L'oxyde de cuivre est un élément clé dans de nombreux secteurs industriels. Dans l'agriculture, il est un composant majeur des fongicides utilisés pour combattre diverses maladies des plantes. Son rôle dans le traitement des matériaux, comme agent de polissage, ou dans la fabrication de batteries au lithium, souligne son importance croissante dans l'économie moderne. De plus, il joue un rôle dans le traitement et la purification de l'eau, où il aide à éliminer des toxines telles que les ions métalliques nuisibles. Dans le domaine de la recherche, l'oxyde de cuivre continue d'ouvrir de nouveaux horizons. Son utilisation dans le développement de capteurs chimiques et biologiques montre le potentiel de ce matériau pour contribuer à l'amélioration de la qualité de vie et de l'environnement. L'intérêt scientifique pour l'oxyde de cuivre ne cesse de croître, en raison de ses applications variées et de son rôle essentiel dans le développement de technologies avancées. (Mishra et Ahmaruzzaman, 2022)

I-1-2-4- Méthodes de synthèse de l'oxyde de cuivre

Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique telle que la méthode hydrothermale, la précipitation, la calcination, etc. le **Tableau IV** présente quelques méthodes de synthèse du CuO.

Tableau IV : Méthodes de synthèse de l'oxyde de cuivre

Méthode de synthèse	Precurseurs	Conditions de synthèse	Proprietes	Références
Précipitation aqueuse	Cu(CH ₃ COO) ₂ H ₂ O NaOH CH ₃ COOH	100 °C pH 6-7 secher à l'air 24H	dimension 5-6 nm; monoclinique	(Lanje et al., 2010)
Précipitation	Cu(CH ₃ COO) ₂ H ₂ O NaOH TOAB surfactant	65,75 and 85 °C	monoclinique	(Mousa, 2015)
Hydrothermal à micro-onde	Cuivre acetate concentré	À 393 K pour 1 h	D= 1,3nm ; forme = fleurs-nanostructures	(Volanti et al., 2008)
Calcination chimique	Cu ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃	Haute température de 300 °C à 400 °C	Nanoparticules	(Srivastava et al., 2013)

La méthode de synthèse choisie pour ce travail est la co-précipitation. Elle nécessite des précurseurs tels que les carboxylates métalliques comme les succinates métalliques et souvent les hydroxydes ou hydroxycarbonates métalliques.

I-1-3- Oxyde mixte zinc-cuivre

Les nanomatériaux mixtes ont suscité un très grand intérêt en raison des avantages supplémentaires résultant de la combinaison de différents matériaux. Certains oxydes binaires sont considérés comme des matériaux plus approprié dans certains domaines d'applications. Les oxydes mixtes constituent généralement deux familles : les oxydes dopés et les composites. Cet oxyde mixte zinc-cuivre, qui comprends des composites d'oxyde de zinc-cuivre (ZnO-CuO), des oxydes de zinc dopés au cuivre (Zn_{1-x}Cu_xO) ou vice-versa (Cu_{1-x}Zn_xO) combine les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde de cuivre (CuO). Les méthodes de synthèse comprennent la précipitation chimique (Kanimozhi et al., 2021), la sol-gel (Fernandes et al., 2009), la pulvérisation (Karazmoudeh et al., 2023), l'hydrothermale et la combustion de vapeur.

Les propriétés de cet oxyde mixte comprennent la conductivité électrique, la photoluminescence, la photocatalyse, la catalyse et l'activité antimicrobienne. Il est utilisé dans diverses applications, notamment dans les domaines des capteurs, de l'énergie renouvelable, de la dépollution de l'environnement et de la médecine. Il est également utilisé comme catalyseur dans certaines réactions chimiques.

L'oxyde mixte de zinc-cuivre est un matériau multifonctionnel avec des propriétés et applications variées, rendant sa recherche et développement très actives dans divers domaines scientifiques et technologiques.

I-2- La méthode par co-précipitation

Il s'agit d'une méthode chimique humide utilisée pour la synthèse de poudres inorganiques nano et ultra-dispersées à partir de solutions. Elle consiste à précipiter simultanément deux ou plusieurs sels métalliques en solution en utilisant un agent précipitant (ou ligand) et à décomposer ensuite thermiquement le précipité. Cette méthode est apparue en opposition aux méthodes conventionnelles de synthèse à l'état solide de composés et de matériaux largement utilisés également dans la fabrication de céramiques. Les principales différences entre les produits de co-précipitation et ceux obtenus par synthèse en phase solide sont des grains (cristallites) beaucoup plus petits et, généralement, des températures plus basses ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) et une durée plus courte de la formation des phases. L'agent précipitant, la température de décomposition et le temps sont les principaux paramètres qui peuvent influencer la morphologie, la taille et, par conséquent, les propriétés des matériaux cibles. Il s'agit d'une méthode simple, peu coûteuse, contrôlable et polyvalente utilisée pour synthétiser 17 systèmes d'oxydes métalliques mixtes à des températures relativement basses ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) et à la pression atmosphérique. L'un des avantages les plus intéressants de cette méthode est la possibilité de contrôler la stœchiométrie des matériaux souhaités. Cependant, l'une des principales difficultés de cette méthode est de trouver un bon solvant commun dans lequel les ions métalliques désirés peuvent facilement co-précipiter tout en évitant l'agglomération pendant le processus de décomposition thermique. La méthode par co-précipitation met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent précipitant qui est le plus généralement de l'AHC (NH_4HCO_3) ou de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) ou simplement le carbonate de sodium (Na_2CO_3). L'utilisation de l'AHC en tant qu'agent précipitant permet d'obtenir des poudres moins agglomérées qu'avec l'hydroxyde d'ammonium (Li et al., 2000) ou de l'urée (Li et al., 2004). La méthode par co-précipitation peut être réalisée :

- par **voie directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
- par **voie inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.
En raison de sa facilité de mise en œuvre, la méthode par co-précipitation a été retenue au détriment de la thermohydrolyse. Différents oxydes métalliques mixtes ont été synthétisés par cette méthode, parmi lesquels on peut citer : CuO-ZnO, oxyde mixte de calcium et de zinc (Ngamcharussrivichai, 2008), ZnO dopé au cuivre (Mukhtar et al., 2012), Fe₂O₃Al₂O₃ (Gulshan et Okada, 2013) et Zn_{1-x}Co_xO (Kammi, 2022).

I-3- Succinates métalliques (C₄H₄O₄M ; M = Zn, Cu)

Les succinates métalliques sont des composés (sels ou complexes) formés par réaction entre les ions métalliques et les ions succinates. Cette réaction dans la plupart des cas est une réaction de métathèse. Les succinates métalliques constituent des intermédiaires pour la préparation de nombreux composés agro-chimique et pharmaceutique (Jianguo et al., 2007) mais surtout des oxydes métalliques.

On obtient les succinates métalliques en faisant réagir les carbonates métalliques, les hydroxycarbonates métalliques ou les hydroxydes métalliques avec une solution d'acide succinique. Il est également possible de faire une réaction de métathèse entre un succinate de métal M' (M' = K, Li, Na, ...) et un halogénométallique (MX) ou organométallique. Kammi, (2022) a préparé Zn(C₄H₄O₄) en dissolvant 0,288 g (2,3 mol) de ZnCO₃ et 0,273 g (2,3 mol) de C₄H₆O dans 20 mL d'éthanol avec agitation magnétique pendant 2h suivi d'un séchage à l'étuve pendant 2 H à 100 °C. Sobel et al., (2008) ont préparé le zinc succinate en faisant réagir le zinc carbonate basique sur l'acide succinique en milieu aqueux et à chaud. Parmi les nombreuses méthodes développées pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique mixte, la méthode de co-précipitation est la technique la plus pratique et la plus utile car elle permet non seulement d'éviter les processus compliqués, les instruments spéciaux et les conditions de préparation sévères, mais aussi de contrôler facilement la taille et la forme des particules (Zhang et al., 2005 ; Sharma et Ghose, 2014).

Les méthodes de synthèse des succinates métalliques incluent : sol-gel, co-précipitation, et la microémulsion. Mais dans ce travail on utilisera la co-précipitation.

I-4- Le ligand succinate

L'anion succinate ou butanedioate ((C₄H₄O₄)²⁻) est la base faible conjuguée de l'acide succinique ou acide butanedioïque ; c'est un ligand polyvalent qui offre la possibilité de

différents modes de coordination avec les ions des métaux de transition (**Figure 4**). Il peut se comporter comme un ligand monodenté, bidenté pontant, ou semi ponté.

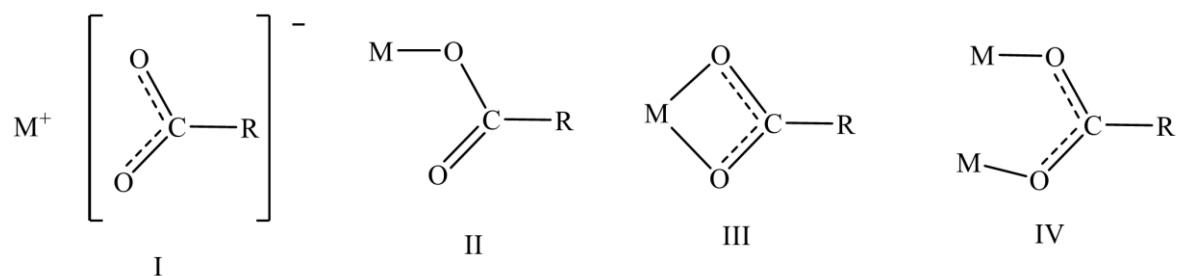


Figure 4 : Structure des carboxylates métalliques selon le type d'interaction métal-ligand. (I) Forme ionique ou non coordonnée, (II) coordination monodentée, (III) coordination chélatrice bidentée, (IV) coordination pontante bidentée (**Palacios et al., 2002**)

Les modes bidentés de chélation et de pontage sont les plus courants et ont été démontrés par cristallographie, tandis que la structure monodentée est très rare. Les propriétés spectrales et thermiques des complexes de métaux de transition divalents du succinate ont été étudiés par un certain nombre de chercheurs. Il a été montré que le succinate forme des composés stables avec Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II), alors que les complexes anioniques de Cu(II) tels que $K_2[Cu(C_4H_4O_4)_2]$ et $K_4[Cu(C_4H_4O_4)_3] \cdot 2H_2O$ se sont révélés très instables (**Yilmaz et al., 2002**).

Bien que des complexes de succinate simple avec des métaux de transition divalents aient été préparés et bien caractérisés, les complexes de succinate à ligands mixtes avec des ions de métaux de transition sont encore rares.

I-5- Propriétés optiques des matériaux

Les diverses propriétés optiques des matériaux sont généralement : l'absorption, la transparence, l'indice de réfraction, la couleur, la phosphorescence, le laser, l'électro-optique et l'optoélectronique. Ces propriétés sont déterminées principalement par le niveau d'interaction entre le rayonnement électromagnétique entrant dans le matériau et les électrons à l'intérieur de celui-ci. Le spectre électromagnétique comprend différents types de longueurs d'onde, de fréquences ou d'énergie, notamment : la lumière visible (400-800 nm), les UV (200-400 nm).

- Les propriétés d'absorptions et de transparences : Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint une substance, une partie est absorbée, une partie est transmise et une partie est réfléchie conformément à loi de Beer-Lambert. L'absorption du rayonnement peut résulter d'une

transition électronique, et le matériau est dit opaque au rayonnement à cette longueur d'onde. La transparence optique est l'inverse de l'absorption optique sa présence est due à l'existence dans les matériaux des pores, des joints de grains et d'autres défauts internes.

- La propriété de phosphorescence : La phosphorescence est l'émission de lumière résultant de l'excitation de la matière par une source d'énergie appropriée. Les phosphores céramiques sont utilisés dans les lampes fluorescentes, les écrans d'oscilloscopes, les écrans de télévisions, les lampes de photocopiers, etc. Pour les oscilloscopes et les téléviseurs, un faisceau d'électrons qui balaie l'écran recouvert de phosphore permet l'excitation des atomes de phosphores présents et il y a émission de lumière.

Pour évaluer les modifications des propriétés optiques d'un matériau, il existe certains paramètres que l'on peut mesurer tels que la bande interdite optique (E_g).

❖ Mesure de la bande interdite optique

Pour un semi-conducteur comme pour un isolant, la bande interdite ou encore gap énergétique est l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence. Elle correspond à la différence entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence : $E_g = E_c - E_v$ (**Le Sech, 2010**). Il existe une relation étroite entre la bande interdite optique E_g et le coefficient d'absorption α ; cette relation provient de la loi de Tauc (**Hafidallah, 2017**) qui se traduit par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g). \quad \text{Eq 1}$$

Avec, A : une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe ; E_g : gap optique (eV) ; $h\nu$: énergie d'un photon.

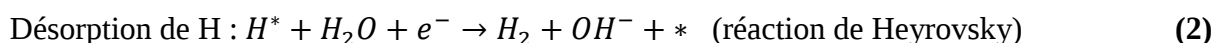
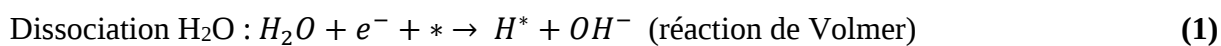
Il est donc possible de déterminer la valeur du coefficient α pour un échantillon grâce à l'analyse de spectrophotométrie UV-Visible à partir de la relation de Beer-Lambert ($A_b = \alpha l c$) : puis le tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon [$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$]. La valeur du gap est obtenue en extrapolant la partie linéaire de cette courbe, à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

I-6- Electrolyse de l'eau

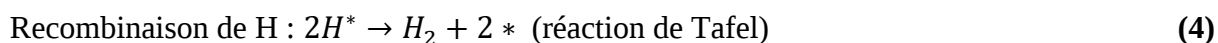
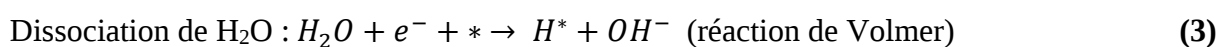
La production d'hydrogène par séparation de l'eau à l'aide de l'électricité produite par l'énergie solaire a été considérée comme un moyen efficace et propre et a attiré beaucoup d'attention (**Wang et al, 2018**). L'électrolyse de l'eau comprend deux demi-réactions : la

réaction de dégagement d'hydrogène (HER) à la cathode et la réaction de dégagement d'oxygène (OER) à l'anode (**Suryanto et al, 2019**). Le processus de dégagement d'hydrogène cathodique implique deux transferts électroniques, et les voies ont été proposées comme suit : (**Lei et al, 2020**).

✓ **Mécanisme de Volmer–Heyrovsky**



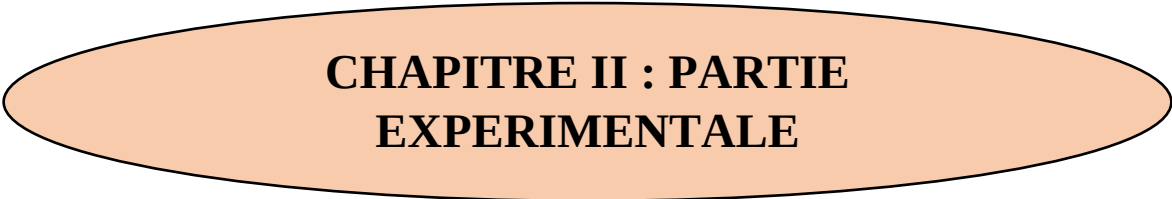
✓ **Mécanisme de Volmer-Tafel**



(où * est le site actif de l'électrocatalyseur)

Dans des conditions standard, le potentiel d'évolution de H_2 est nul. Cependant, dans les processus pratiques réduction de l'eau en H_2 , il existe des barrières cinétiques dues à l'énergie d'activation requise pour la réaction (**Zhu et al., 2020**). À l'heure actuelle, les électrocatalyseurs les plus efficaces pour cette réduction sont les matériaux à base de platine. La différence entre le potentiel de réaction réel et le potentiel d'équilibre est définie comme le surpotentiel (η). Le surpotentiel est considéré comme l'une des valeurs les plus importantes pour évaluer les électrocatalyseurs, car un surpotentiel de réaction important entraînera un faible rendement de conversion d'énergie. En général, la surtension à une densité de courant de 10 mA/cm² constitue la référence pour évaluer les performances du catalyseur (**Luo et al, 2014**). Pour les électrodes avec des charges de catalyseur élevées, les potentiels de réaction à des densités de courant de 50 et 100 mA/cm² peuvent également être considérés comme des critères importants pour évaluer les catalyseurs dans des applications pratiques.

La synthèse par co-précipitation des succinate mixte Zn/Cu n'a pas encore été effectuée dans la littérature, le principe de ce travail consistera à synthétiser le dit matériau par co-précipitation ensuite étudier les propriétés des produits de décomposition afin de déterminer si la méthode de synthèse de ce matériaux utilisée avec les succinates comme précurseurs apporte une modification et une amélioration importante dans la structure et dans les propriétés du matériau. Le chapitre suivant consistera à montrer la méthode de synthèse utilisée et les analyses qu'on effectuera.



CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre nous allons faire une présentation détaillée des réactifs et du matériel utilisé, de la méthode de synthèse des succinates métalliques, précurseurs d'oxydes et la méthode de synthèse des oxydes métalliques. Ce chapitre présente aussi la description des différentes méthodes employées pour la caractérisation chimique, structurale, microstructural... de ces matériaux synthétisés.

II-1- Réactifs et Matériel

II-1-1- Réactifs

Les réactifs utilisés dans ce travail, sont présentés dans le **Tableau V**.

Tableau V : Réactifs utilisés.

Réactifs	Pureté (%)	Fabricant
Acide Succinique ($C_4H_6O_4$)	98	SIGMA-ALDRICH
Cuivre acétate hydraté ($(CH_3COO)_2Cu.H_2O$)	99	SIGMA-ALDRICH
Zinc acétate dihydraté ($(CH_3COO)_2Zn.2H_2O$)	99,5	Merck
Sodium carbonate (Na_2CO_3)	99,9	F.S.I.C

II-1-2- Matériel

Pour la réalisation des différentes manipulations, quelques éléments de la verrerie et quelques appareils ont été utilisé à savoir :

- ❖ Une balance électronique utilisée pour toutes les prises de masse de marque « AND GF-200 », de précision 0,001 g ;
- ❖ Un agitateur magnétique de marque « 78HW-1 MAGNETIC STIRRER » ;
- ❖ Un dispositif de filtration simple et un dispositif de filtration sous vide avec pompe aspirante ;
- ❖ Une étuve pour séchage de marque « MEMMERT », dont la température de fonctionnement est comprise entre 0 °C et 200 °C ;
- ❖ Un four à moule de marque « NABERTHERM », de température maximale 1100 °C pour la décomposition thermique des matériaux.
- ❖ Spectrophotometre UV-Vis de marque « JASCO ISV-922 »
- ❖ Station électrochimie (potentiostat) de marque « CORRTEST instruments »

II-2- Synthèse des précurseurs

Ici il s'agit de la synthèse des succinates métalliques de zinc(II) et de cuivre(II) et des succinates métalliques mixtes (de zinc(II) et de cuivre(II)). Cette synthèse s'est faite en deux étapes : premièrement, la synthèse des carbonates simples de zinc et cuivre et des carbonates mixtes Zn-Cu, et deuxièmement la synthèse des succinates métalliques. L'utilisation des carbonates s'est faite dans le but de réduire les impuretés, car l'un des produits secondaires est le CO₂ qui s'évapore facilement.

II-2-1- Synthèse des carbonates simples et mixtes de zinc et de cuivre

D'une façon générale, les carbonates métalliques ont été préparés par action d'une solution aqueuse de sodium carbonate avec celle d'acétate de métaux simples ou mixtes. Les équations suivantes rendent compte de ces préparations :

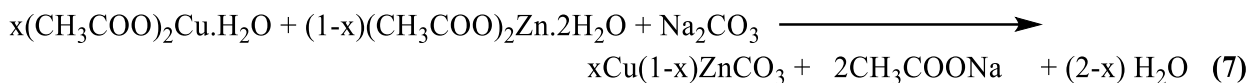
➤ Synthèse du zinc carbonate (1)



➤ Synthèse du cuivre carbonate (2)



➤ Synthèse du mixte carbonate (3)



Avec $x = 0\%$; 6% ; 12% ; 18% et 24%

II-2-1-1- Mode Opératoire

➤ Synthèse du zinc carbonate ($M = 125,38 \text{ g/mol}$) : **0,5 g (4 mmol)**

- Peser une masse $m_1 = 0,732 \text{ g}$ (**3,34 mmol**) de zinc acétate di hydrate et l'introduire dans un bécher contenant de l'eau distillée (20 mL) ;
- Peser une masse $m_2 = 0,354 \text{ g}$ (**3,34 mmol**) de sodium carbonate Na₂CO₃ et dans un bécher contenant de l'eau distillée (20 mL) et agiter magnétiquement ;
- Verser par portion la première solution dans la seconde sous agitation continue pendant (30 min) ;

- Filtrer sous vide et sécher le précipité blanc de carbonate de zinc formé à l'étuve (2h à 100 °C).

➤ **Synthèse du cuivre carbonate** (M = 123,55 g/mol) : 0,5 g (**4,04 mmol**)

- Peser une masse m = 0,556 g (**3 mmol**) de cuivre acétate hydrate et l'introduire dans un bécher contenant de l'eau distillée (20 mL) ;
- Peser une masse m = 0,3 g (**3 mmol**) de sodium carbonate Na₂CO₃ et dissoudre cette masse dans un bécher contenant de l'eau distillée (20 mL) et agiter magnétiquement ;
- Verser par portion la première solution dans la seconde sous agitation continue (30 min)
- Filtrer sous vide et sécher le précipité bleu de carbonate de cuivre formé à l'étuve (2h à 100 °C) ;

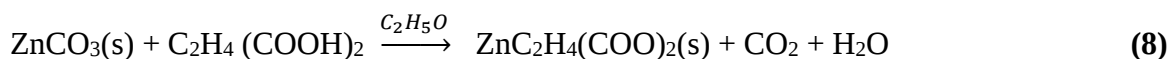
➤ **Synthèse du mixte carbonate de zinc-cuivre**

- Soit à préparer 0,5 g (**4 mmol**) du carbonate métallique dans la proportion x = 0,06 de masse molaire M = 125,34 g/mol ;
- Peser les masses m = 0,048 g (**0,259 mmol**) et m = 0,823 g (**3,8 mmol**) de cuivre acétate et de zinc acétate respectivement et les dissoudre dans un bécher contenant de l'eau distillée (20 mL) ;
- Peser une masse m = 0,423 g (**4mmol**) de sodium carbonate Na₂CO₃ et dissoudre cette masse dans un bécher contenant de l'eau distillée (20 mL) et agiter magnétiquement ;
- Verser par portion la solution d'acétate métallique dans celle du carbonate de sodium sous agitation continue et magnétique (30 min) (méthode indirecte);
- Filtrer sous vide, laver et sécher le précipité (bleu/blanc) de carbonate mixte de zinc-cuivre formé à l'étuve (2 h à 100 °C).

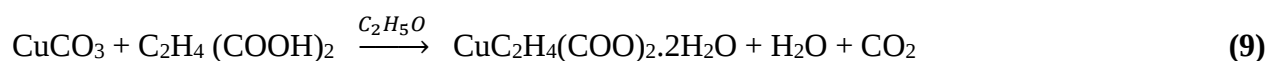
II-2-2- Synthèse des succinates simples et mixtes de zinc-cuivre

Les succinates métalliques ont été préparés par action direct de la poudre de carbonate métallique précédemment préparée dans une solution alcoolique (éthanol, 95 °) d'acide succinique à froid, à température ambiante et sous agitation magnétique d'environ 1h30 min. les équations suivantes rendent compte des synthèses :

- **Préparation du zinc succinate : 0,418 g (2,3 mmol) (8)**



- **Préparation du cuivre succinate : 0,354g (2 mmol) (9)**



▪ **Préparation du succinate mixte : 0,5 g (10)**



Avec $x = 0\%$; 6% ; 12% ; 18% et 24%

II-2-2-1- Mode opératoire

➤ **Préparation du zinc succinate : 0,5 g (mmol)**

- Dissoudre $m = 0,394 \text{ g}$ (**3,3 mmol**) d'acide Succinique dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) sous agitation ;
- Y introduire par portion $m = 0,418 \text{ g}$ (**3,3 mmol**) de zinc carbonate et remarquer l'effervescence ;
- Laisser sous agitation pendant 1 h 30 min à température ambiante ;
- Filtrer et laver le précipité obtenu avec de l'éthanol puis sécher (étuve 85°C) pendant 2 h

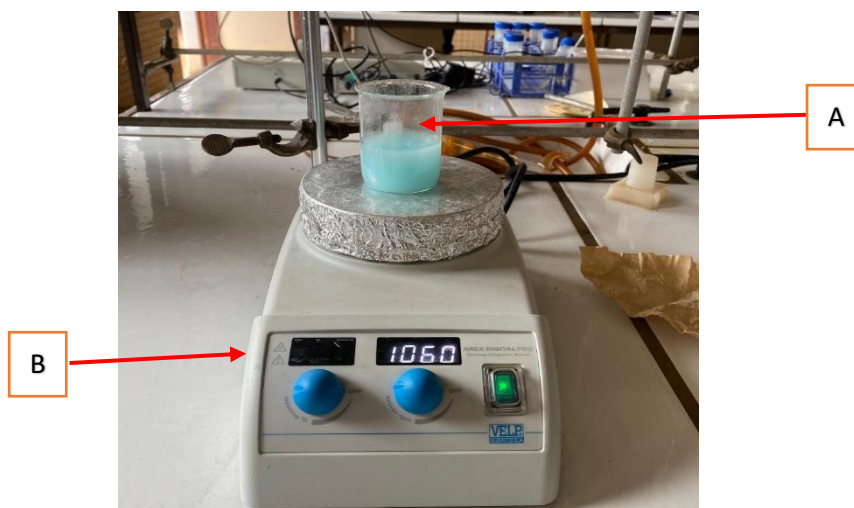
➤ **Préparation du cuivre succinate : 0,5 g (3 mmol)**

- Dissoudre $m = 0,32 \text{ g}$ (**3 mmol**) d'acide Succinique dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) sous agitation ;
- Y introduire par portion $m = 0,313 \text{ g}$ (**2 mmol**) de cobalt carbonate et remarquer l'effervescence ;
- Laisser sous agitation pendant 1 h 30 min à température ambiante ;
- Filtrer et laver le précipité obtenu avec de l'éthanol puis sécher à l'étuve (85°C) pendant 2 h.

➤ **Préparation du succinate mixte de zinc-cuivre ($x = 0$; $0,06$; $0,12$; $0,18$; $0,24$) : 0,5 g (4 mmol)**

- Dissoudre $m = 0,350 \text{ g}$ (**3 mmol**) d'acide Succinique dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) sous agitation ;
- Y introduire par portion $m = 0,345 \text{ g}$ (**3 mmol**) de carbonate mixte de zinc-cuivre et remarquer l'effervescence ;
- Laisser sous agitation pendant 1 h 30 min à température ambiante ;
- Filtrer et laver le précipité obtenu avec de l'éthanol puis sécher à l'étuve (85°C) pendant 2 h.

Le dispositif utilisé pour les différentes synthèses est présenté à la **Photo 1** :



A : bécher contenant les réactifs et barreau aimanté **B** : agitateur magnétique

Photo 1 : Dispositif de synthèse des précurseurs

II-3- Synthèse des oxydes métalliques

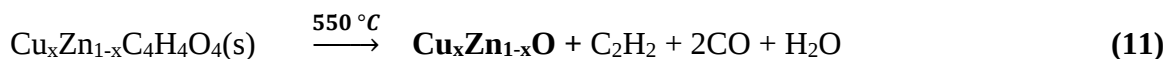
Les oxydes ont été obtenus par la décomposition thermique dans un four à 550 °C pendant 1 heure avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min en présence d'une petite quantité d'air des succinates métalliques préalablement synthétisés (**Photo 2**).



Photo 2 : Four utilisé pour la décomposition thermique des succinates métalliques

Dans ce travail, les oxydes préparés sont : l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre et quatre oxydes mixtes de zinc-cuivre ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) avec 4 proportions en cuivre : $x = 6\%$; 12% ; 18% et 24% . Les succinates métalliques préalablement synthétisés sont : zinc succinate, cuivre succinate et quatre succinates mixte de zinc-cuivre avec les proportions en cuivre $x = 6\%$; 12% ; 18% et 24% .

L'équation théorique de la décomposition thermique est :



$x = 0\%$; 6% ; 12% ; 18% ; et 24%

Après synthèse et décomposition des succinates métalliques, les produits de décomposition et les précurseurs (succinates métalliques) ont été caractérisés par l'IR, la DRX, l'UV-Vis, l'EDX, la MEB. Les résultats sont présentés dans le chapitre 3.

II-4- Caractérisation des précurseurs et des produits de décomposition

Les méthodes d'analyses utilisés pour étudier les caractéristiques des composés synthétisés suivent :

II-4-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge renseigne sur les différents groupements fonctionnels présents dans le composé analysé. Les spectres infrarouges des matériaux synthétisés ont été enregistrés par un spectrophotomètre à Réflection Totale Atténuée (RTA) utilisant un accessoire horizontal de type Bruker de marque ALPHA-P BRUKER, du Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I. Le domaine de balayage en nombre d'onde s'étend de 300 à 4000 cm^{-1} .

Principe :

Des petites quantités d'échantillons des composés sont placées dans le spectrophotomètre muni d'une source de radiation infrarouge. Cette radiation émise, traverse l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquences données et trace un graphique de radiations en fonction des nombres d'onde dans lesquels les radiations absorbées par les molécules apparaissent sous forme de bandes dans le spectre.

Les résultats sont présentés au Chapitre 3.

II-4-2- Analyse par diffraction des rayons X

Cette analyse a été faite au Centre Aérospatial Allemand (DLR) avec le Diffractomètre à poudre D5000 Siemens Kristalloflex Θ - 2Θ à géométrie Bragg-Brentano, équipé d'un rayonnement Cu-K α ($\lambda=1,54178$ Å) et d'un détecteur standard à scintillation.

Cette analyse a été utilisée pour déterminer les phases cristallines formées dans les matériaux après synthèse. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Chapitre 3.

II-4-3- Analyse par UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis renseigne sur les transitions électroniques des produits soumis à un rayonnement dans la gamme de longueur d'onde de l'UV-Vis c'est à dire entre 400 et 800 nm. Cette analyse a été effectuée dans le laboratoire de Chimie des Matériaux de l'ENS de Yaoundé I et nous a permis d'étudier la présence des éléments métalliques contenus dans les échantillons et de calculer les band gap des produits de décomposition (**Photo 3**).



Photo 3 : Appareil d'analyse spectroscopie UV-Vis.

II-4-4- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

La MEB a été réalisée avec un microscope électronique à balayage Zeiss Ultra 55, équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie d'Oxford. Cette analyse a été utilisée pour

déterminer la morphologie, estimer la taille des particules et avoir une idée sur la stœchiométrie des oxydes préparés.

II-4-5- Test électrocatalytique ou galvanopotentiometrie

Nous avons étudié la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) à l'aide d'un système électrochimique à trois électrodes, comprenant une électrode de référence Ag/AgCl, une contre-électrode en carbone et une électrode de travail en carbone vitreux modifiée par nos matériaux. Les mesures ont été réalisées dans une solution de KOH 1M à température ambiante. Pour préparer l'électrode de travail, une suspension des matériaux a été déposée sur le carbone vitreux, puis séchée. Une couche de Nafion a été ajoutée pour améliorer l'adhérence du catalyseur. Les courbes voltammetrie à balayage linéaire ont été obtenues **Figure 20** en faisant varier le potentiel à une vitesse de 5 mV.s^{-1} . Les potentiels mesurés par rapport à l'électrode Ag/AgCl ont été convertis en échelle RHE (électrode à hydrogène réversible) à l'aide de l'équation de Nernst :

$$E = E_o + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$
 (avec ; E : potentiel redox du couple ox/red en V, E_o : potentiel standard du couple ox/red, n : nombre d'électrons transférés, [Ox]/ [Red] : rapport des concentrations de l'oxydant et le reducteur.) afin de permettre une comparaison directe avec d'autres études (**Photo 4**).



Photo 4 : Appareil d'Analyse Electrochimique

Les résultats de ces analyses et les interprétations seront présentés au chapitre 3.

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, il s'agira de présenter l'aspect physique des précurseurs et ensuite de présenter, analyser et discuter les résultats des analyses des succinates et oxydes métalliques synthétisés.

III-1- Résultats des caractérisations des précurseurs

III-1-1- Aspect physique des succinates métalliques (précurseurs d'oxydes) synthétisés

Les photographies des différents succinates métalliques synthétisés sont présentées par les images de la **Photo 5**.

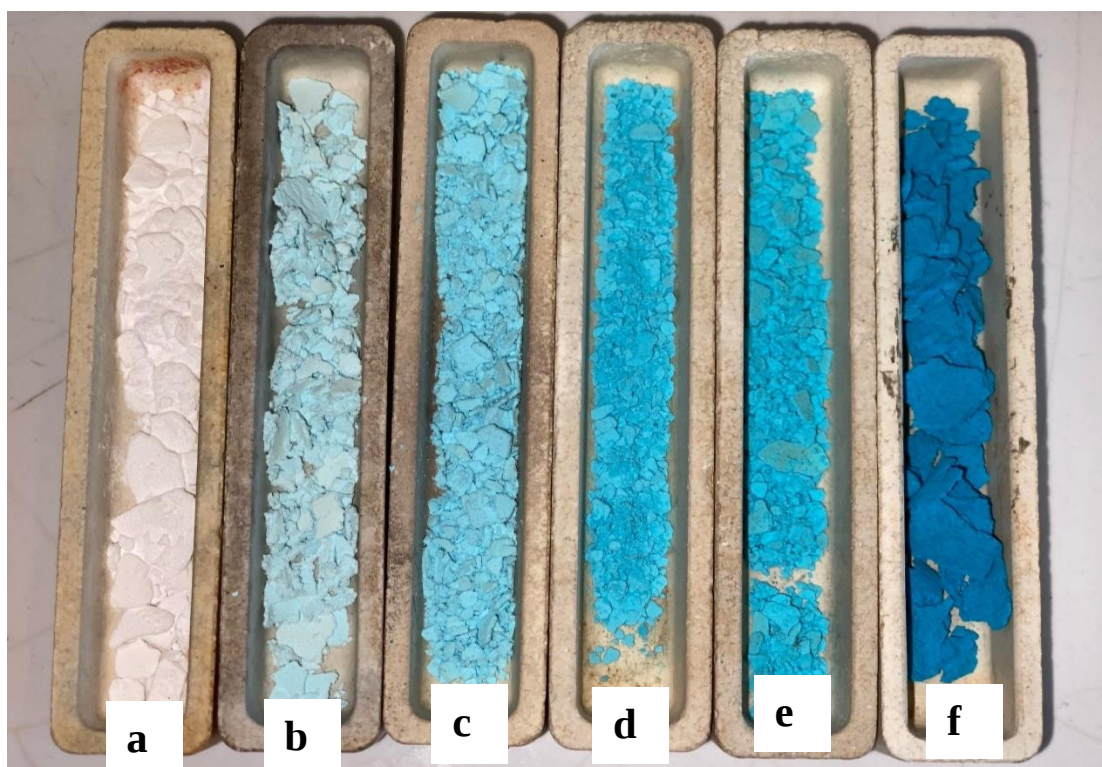


Photo 5: Aspect Physique Des Succinates Métalliques Synthétisés : A) Zinc Succinate ; B) Cu-Zn Succinate (6% Cu) ; C) Cu-Zn Succinate (12% Cu) ; D) Cu-Zn Succinate (18% Cu) ; E) Cu-Zn Succinate (24% Cu) ; F) Cuivre Succinate

La **Photo 5** montre l'état physique des succinates métalliques synthétisés. Les succinates métalliques simples sont : (a) zinc(II) succinate (Znsuc) qui se présente sous forme de poudre de couleur blanche et (f) cuivre(II) succinate (Cusuc), poudre de couleur bleue. Les produits b), c), d) et e) sont les succinates métalliques mixtes de zinc-cuivre à 6, 12, 18 et 24 % en cuivre tous de couleur bleu turquoise s'intensifiant avec l'ajout du cuivre dans le zinc. Dans le cas du zinc succinate, la couleur blanche serait due à l'ion Zn^{2+} (d^{10}) qui n'est doué d'aucune transition

électronique alors que la couleur bleu observée dans le cas du cuivre succinate serait due à l'ion Cu^{2+} (d^9) doué d'une transition électronique d-d et dans sa configuration octaédrique. Pour le cas des succinates mixtes de zinc-cuivre, la couleur bleu turquoise observée diffèrent du blanc pour le Znsuc et du bleu foncé pour le Cusuc résulte d'un mélange de ces deux couleurs mettant en exergue le caractère métallique mixte de ces composés.

III-1-2- Analyse par spectroscopie IR

La **Figure 5** présente les spectres IR du zinc succinate, du cuivre succinate.

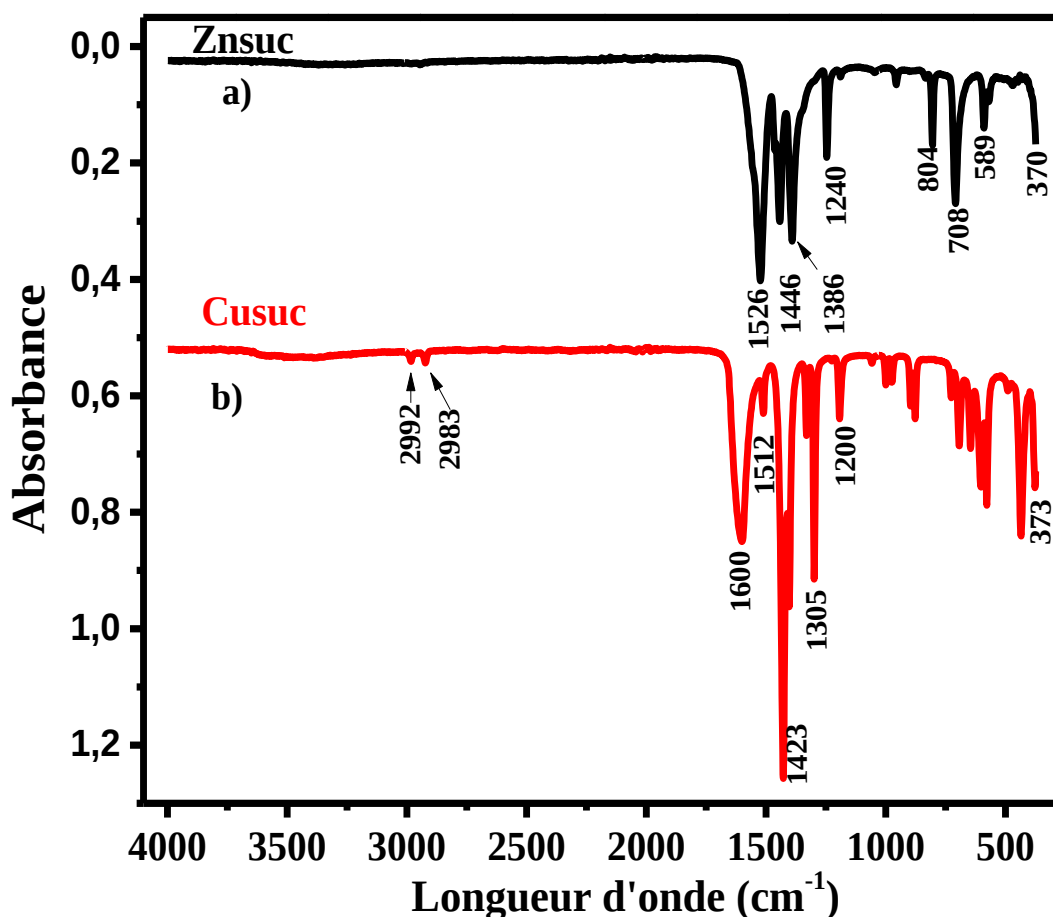


Figure 5: Spectres IR du zinc succinate, du cuivre succinate.

La courbe a) de la **Figure 5** montre le spectre IR du zinc succinate.

Le Tableau VI Présente toutes les bandes d'absorption IR du zinc succinate obtenue expérimentalement, celles de la littérature et les assignations respectives suivant les mêmes auteurs.

Tableau VI : assignation des bandes caractéristiques IR du zinc succinate

Fréquences Expérimentales (cm ⁻¹)	Fréquence de la littérature (cm ⁻¹) Kammi, 2022	Assignations
2939,96	2945,96	ν (C-H) de-CH ₂ -
1526,39	1520,66	ν_{as} (O-C-O)
1446,95	1441,14	ν_b (C-H) de-CH ₂ -
1386,02	1390,59	ν_s (O-C-O)
1240,26	1246,3	ν_{as} (C-C)
1183,96	1189,53	ν_s (C-C)
805,28	804,61	δ (O-C=O)
706,57	708,67	w (C-H) de-CH ₂ -
589,52-370,83	589,52-373,83	ZnO

Le pic d'absorption du C=O du carboxyle libre autour de 1735 cm⁻¹ n'est pas observé, cela indiquerait que tous les quatre atomes d'oxygène du succinate sont liés au zinc. La liaison métal-ligand est faite avec le groupe carboxylate et est bidentée chelatant ou bidenté pontant à ν_a - ν_s = 1527-1392 ~ 135 cm⁻¹ d'après (Caires et al., 2010), Ces auteurs précisent également que le mode de coordination du carboxylate est unidenté ou pseudo-ponté pour une variation de fréquence ν_a - ν_s au-dessus de 135 cm⁻¹. Dans le cas du zinc succinate nous avons une différence (ν_a - ν_s = 1526,39-1386,02 ~ 140,37 cm⁻¹), ce résultat semble être en accord avec ceux de (Caires et al., 2010) précisant que le mode de coordination du carboxylate est unidenté ou pseudo-ponté pour une variation de fréquence ν_a - ν_s au-dessus de 135 cm⁻¹. Ce résultat montre que le zinc s'est bien et bien complexé avec le ligand succinate.

La courbe b) de la **Figure 5** montre le spectre IR des cristaux de cuivre succinate dihydraté réalisé entre les régions à 400-4000 cm⁻¹. La bande d'absorption caractéristique à 1720 cm⁻¹ due à la vibration C=O est absente dans le spectre ce qui garantit que les quatre atomes d'oxygène du succinate se coordonnent aux atomes de cuivre. La bande d'absorption caractéristique des molécules d'eau entre 3100-3400 cm⁻¹ présente dans le Cusuc mais qui n'apparaît pas dans le spectre du Znsuc qui confirme donc l'absence des molécules d'eau dans ce dernier. Les vibrations d'étirement C-H asymétriques et symétriques des groupes -CH₂ produisent respectivement les pics

caractéristiques 2983 et 2922 cm^{-1} . La bande d'absorption caractéristique à 1200 cm^{-1} est attribuée au groupe du sel métallique Cu-O-C (Susmita et al., 2014) cette bande n'est pas observée dans le Znsuc. Les bandes de vibration à 1423 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'étirement symétrique et asymétrique du groupe COO^- (Binitha, 2013 ; Dhanya et al., 2011 ; Padmanabhan et al., 2005). La bande d'absorption C-H de vibration de flexion dans le groupe CH_2 à 1305 cm^{-1} . Pour le cuivre succinate présentant la variation de fréquence $\nu_a - \nu_s = 1600 - 1423 \sim 177 \text{ cm}^{-1}$ ce résultat semble être en accord avec ceux de (Caires et al., 2010) précisant que le mode de coordination du carboxylate est unidenté ou pseudo-ponté pour une variation de fréquence $\nu_a - \nu_s$ au-dessus de 135 cm^{-1} . Ce résultat justifierait qu'il y a eu formation du complexe cuivre succinate. Les résultats de cette spectroscopie vibrationnelle mettent en exergue les différentes fonctions existantes dans le zinc et le cuivre succinate. Les composés synthétisés contiennent tous les groupes attendus. La liaison Zn-O et Cu-O entre le métal et les atomes O-donneurs du succinate montre bien évidemment qu'il y a eu complexation.

La **Figure 6** présente la superposition des spectres IR des succinates métalliques simples et mixte.

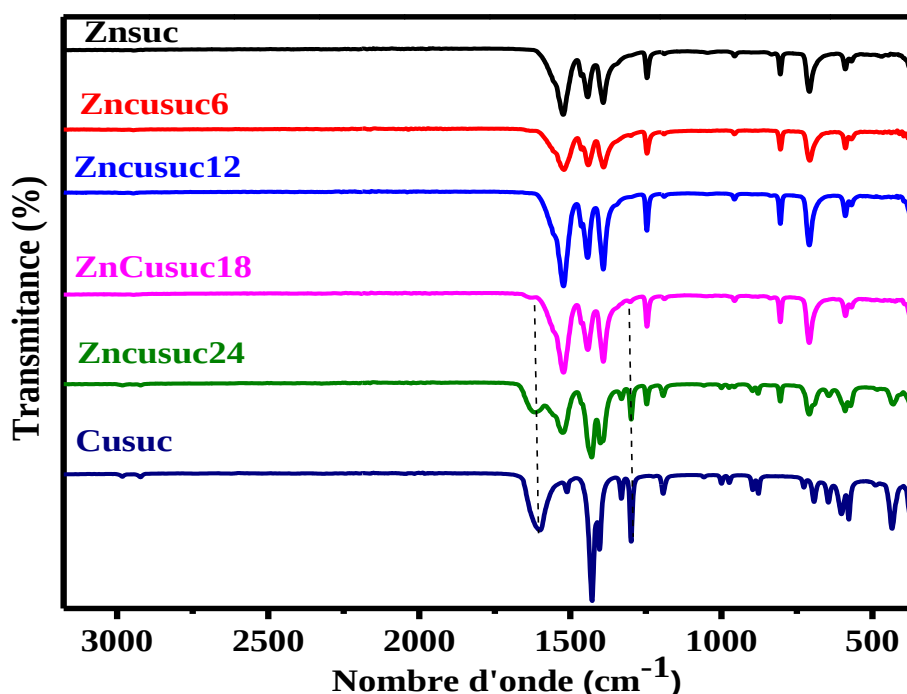


Figure 6: Superposition des spectres IR des précurseurs : zinc succinate (Znsuc), du cuivre succinate (Cusuc) et les quatre succinates mixtes de zinc cuivre à 6 %, 12%, 18% et 24 % en cuivre.

Sur la **Figure 6** on remarque que les spectres IR des mixtes à 6 %, 12 % sont complètement similaires (superposables) à celui du Znsuc alors que ceux des mixtes à 18 % et à 24 % contiennent toutes les bandes de vibrations du Zn et du Cu succinate. Cela indiquerait qu'il y'a eu substitution ou dopage à un taux de 12% puis apparition d'un composite au-delà.

III-1-3- Analyse UV-Vis

Le spectre UV-visible enregistré sur les précurseurs obtenus après synthèse (succinates simples et mixtes) est présenté à la **Figure 7**.

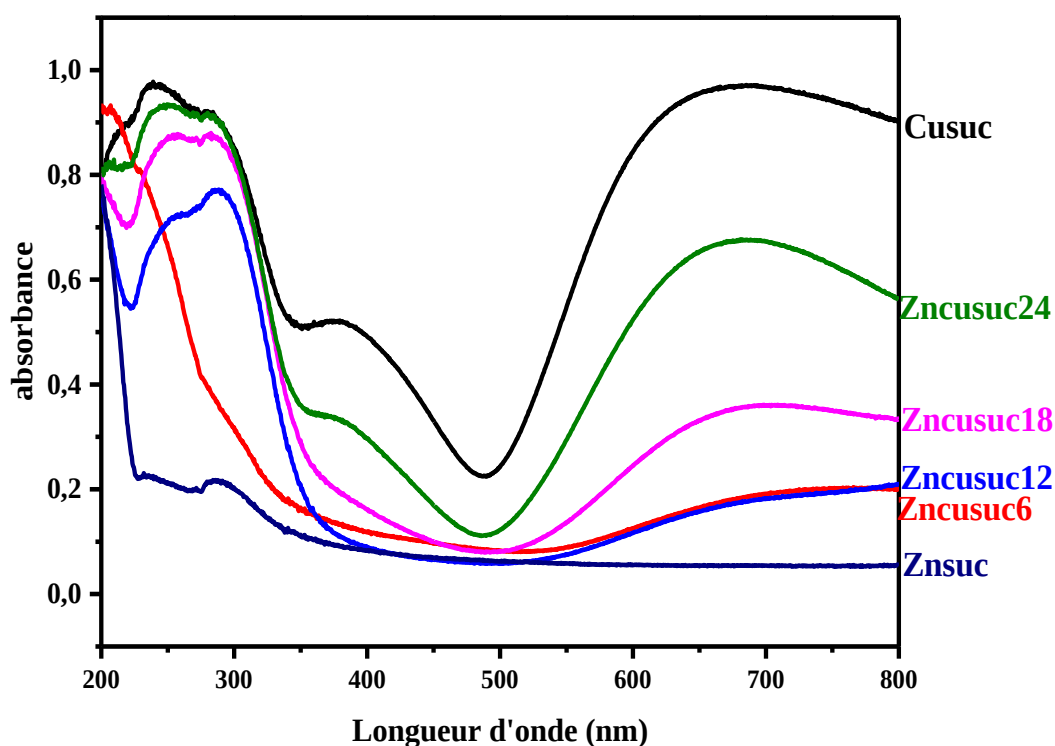


Figure 7 : spectre UV-Vis des précurseurs succinates simples et mixtes.

Les spectres obtenus présentent des bandes d'absorption dans UV-Vis mis appart le spectre du Znsuc qui ne présente aucune bande dans le domaine du visible dû à l'absence des transitions d-d pour l'ion zinc. Pour le cuivre succinate, nous observons trois bandes d'absorption entre 200 et 300 nm, 350 et 450 nm du domaine de l'ultraviolet et une bande entre 550 et 800 nm dans le domaine du visible ; ces bandes sont représentatives de l'absorption du cuivre ceci confirmerai donc la contribution de ces métaux dans la formation du complexe métal-ligand. Les bandes observées pour les succinates mixtes nous montrent des bandes du cuivre succinate ce qui montrerait qu'il y'a effectivement le métal cuivre dans les précurseurs mixtes.

III-1-4- Analyse par DRX

Les précurseurs synthétisés ont été analysés par DRX afin de déterminer la nature et l'état des phases cristallines dans les précurseurs.

La **Figure 8** est le diffractogramme des précurseurs, succinates simple de zinc et cuivre et les mixtes Zn-Cu succinates à 6 % et 24 %.

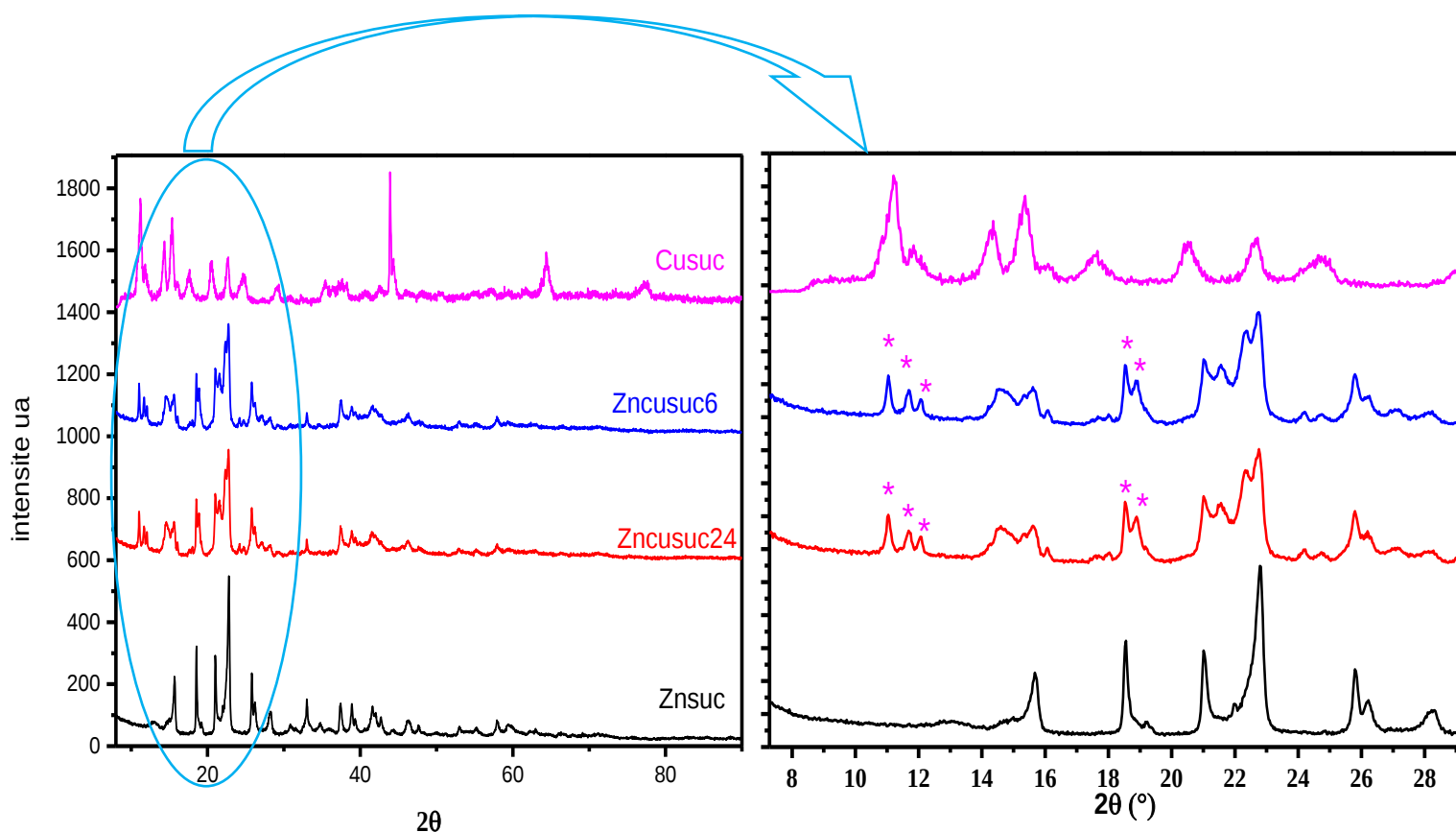


Figure 8: Diffractogramme des succinates simples et mixtes.

La **Figure 8** montre que les diffractogrammes des succinates mixtes à 6 % et 24 % en Cu semblent être similaires entre eux mais différents des succinates simples de zinc et de cuivre. On remarque l'apparition des nouveaux pics (les triplets à $2\theta = 10,5$; 11 ; $11,5$ et le doublet à $2\theta = 18,5$ et 19) qui n'est pas observés dans les deux succinates simples. Ces nouveaux pics peuvent indiquer l'apparition d'une nouvelle phase qu'on peut attribuer à une phase de zinc succinate à l'intérieur de laquelle le cuivre a substitué une partie du zinc. Ce résultat corrobore avec les résultats obtenus en IR où pour le Zncusuc6 on observait que les bandes d'absorptions attribué uniquement à ceux du Znsuc. Les précurseurs obtenus dans ce travail seraient donc des composés cristallisés.

Pour les précurseurs mixtes, on peut conclure à ce stade qu'il s'agirait pour des pourcentages de cuivre élevé, d'un mélange de Cusuc et d'une nouvelle phase de Znsuc dopé au cuivre.

L'analyse TG du Znsuc (**Kammi, 2022**) et celle du Cusuc (**Binitha et al., 2012**) reporté dans la littérature a permis de fixer la température de décomposition des précurseurs synthétisés dans un four sous air à 550 °C pendant 1h avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et les produits obtenus ont été analysés afin de déterminer la structure, la nature et le nombre des différentes phases qui se sont formées.

III-2- Résultats des caractérisations des produits de décomposition

III-2-1- Aspect physique des produits de décomposition

Après traitement thermique (calcination) autour de 550 °C, les matériaux obtenus sont en images contenus dans la **Photo 6**.

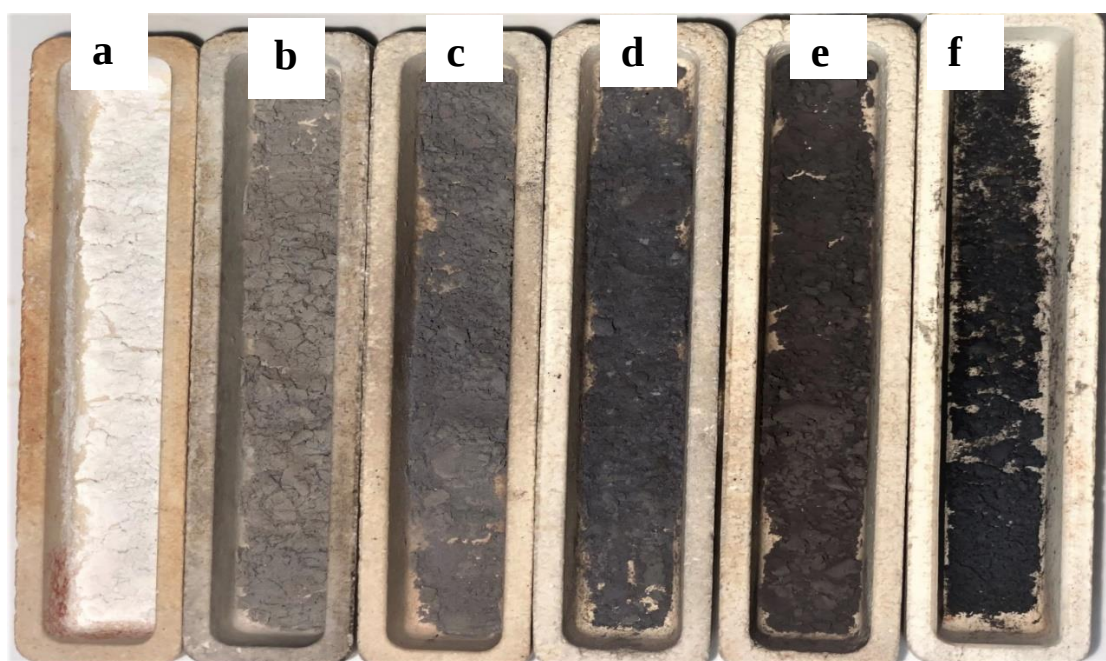


Photo 6: Aspect Physique Des Produits De Décomposition Des Succinates Métalliques : A) Zinc Succinate ; B) Cu-Zn Succinate (6% Cu) ; C) Zn-Cu Succinate (12 % Cu) ; D) Zn-Cu Succinate (18 % Cu); E) Zn-Cu Succinate (24 % Cu); F) Cuivre Succinate.

La **Photo 6** montre que le produit (a) obtenu après calcination de son précurseur (Znsuc) est une poudre blanche indicatrice de l'oxyde de zinc, ZnO, qui est blanc (**Kammi, 2022**) alors que celui du produit (f) obtenu après la calcination de Cusuc a une couleur noire ce qui indiquerait l'oxyde de cuivre (II) (CuO) (**Ahlem et al., 2018**). Les produits de décomposition

des succinates mixtes de zinc-cuivre ont une couleur sombre allant du gris clair au gris foncé ; l'intensité de la coloration s'intensifiant avec l'augmentation de la fraction du Cu.

III-2-2- Analyse par spectroscopie IR

Après les analyses IR sur les précurseurs, nous avons effectué des décompositions thermiques à fin d'obtenir les résidus inorganiques qui pourraient être des oxydes métalliques. Puis nous avons fait l'analyse IR de quatre précurseurs décomposés.

Les spectres IR des produits de décomposition des précurseurs Znsuc, Cusuc et des mixtes à 6 et 24 % à 550 °C sont représentés dans la **Figure 9**.

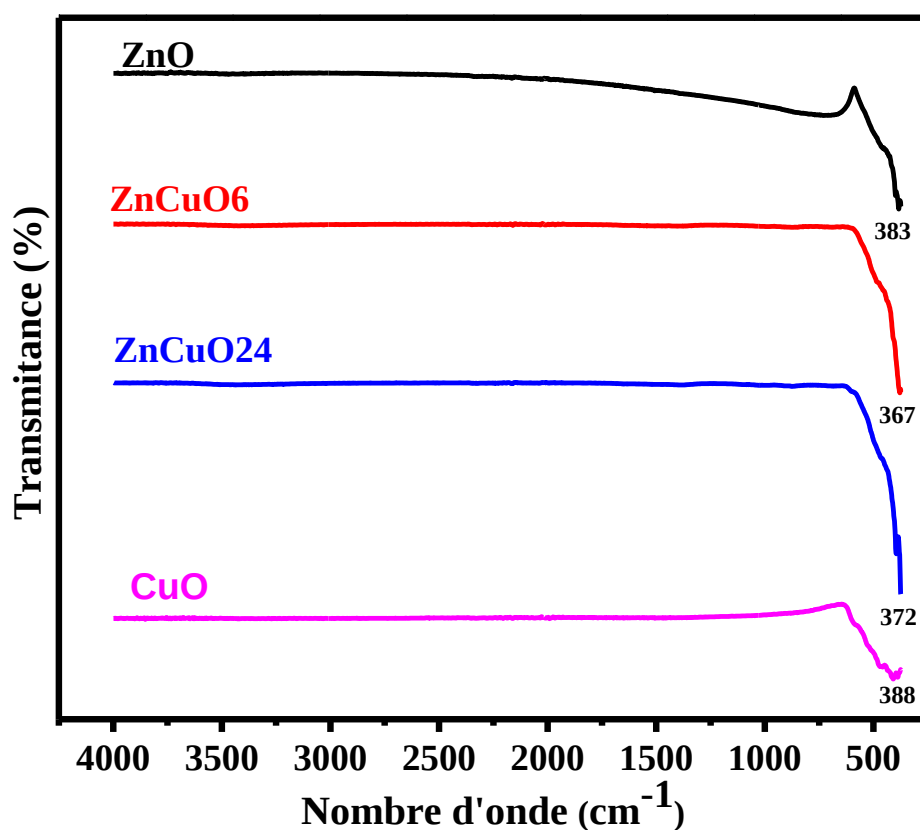


Figure 9 : Spectre IR des produits de décomposition des succinates métalliques à 550 °C

La **Figure 9** montre qu'à la suite du processus de décomposition, les bandes dans les régions de 750 à 3400 cm^{-1} ont été perdues, ceci en raison de la disparition de la partie organique et des molécules d'eau des précurseurs d'oxydes.

Cependant, une large bande est observée vers 380 cm^{-1} dans le spectre du produit de décomposition de zinc succinate et attribuable au mode de vibration du groupe Zn-O

caractéristique de ZnO ; une autre bande à 388 cm^{-1} est observée dans le spectre du produit de décomposition du cuivre succinate et est attribuable au mode de vibration de la liaison Cu-O caractéristique de CuO. La bande vers 370 cm^{-1} est présente dans les produits de décomposition des succinates mixtes de zinc-cuivre avec 6 % et 24 % en cuivre. La décomposition des précurseurs aurait donc conduit exclusivement à la formation des oxydes métalliques sans impuretés notables. On remarque également que les spectres des composés mixtes sont différents de ceux des produits simples en termes de forme et de valeur de la bande d'absorption IR ; les bandes obtenues tentent d'avoir à la fois l'aspect de celles des deux produits simples : ceci suggère que le produit obtenu en décomposant les précurseurs mixtes serait constitué des liaisons Zn-O et de Cu-O.

III-2-3- Analyse par DRX

La **Figure 10** est le diffractogramme du produit de décomposition thermique du zinc succinate.

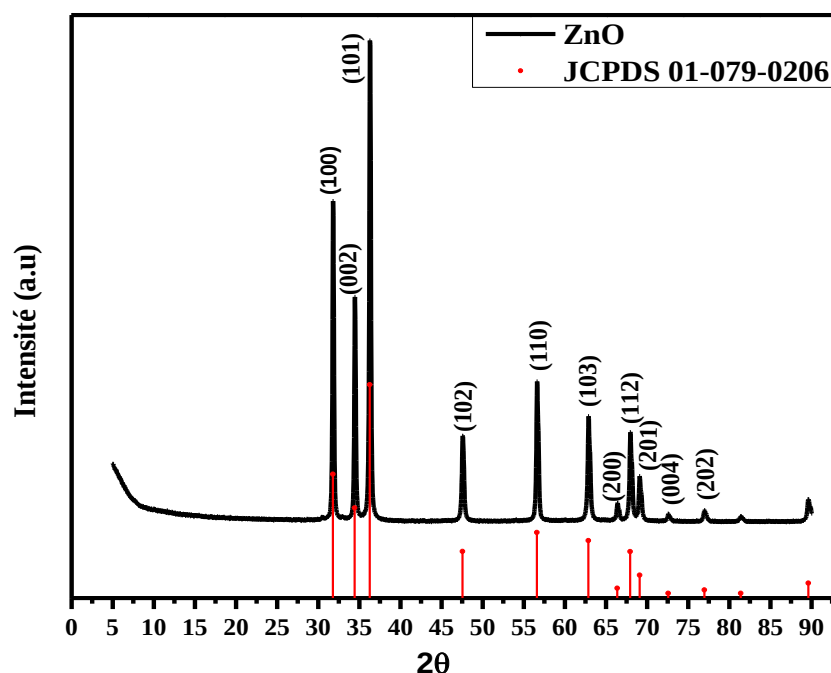


Figure 10 : Diffractogramme du produit de décomposition du zinc succinate

La **Figure 10** présente les principaux pics de diffractions retrouvés dans le produit de décomposition du zinc succinate (ZnSuc). Les pics observés dans ce diffractogramme peuvent être attribués respectivement de la gauche vers la droite aux plans de diffraction suivants : (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202) dont les angles (2θ) correspondants sont respectivement : 32 ; 34,5 ; 37 ; 47,5 ; 57 ; 63 ; 66,5 ; 68 ; 69 ; 72,5 ; 76. comme le montrent

les travaux antérieurs (**Fomekong et al., 2023**). L'ensemble de ces pics correspondent à une phase unique d'oxyde de zinc de structure hexagonal wurtzite du groupe d'espace P63mc (JCPDS N° : 01-079-0206).

La **Figure 11** est le diffractogramme du produit de décomposition thermique du cuivre succinate.

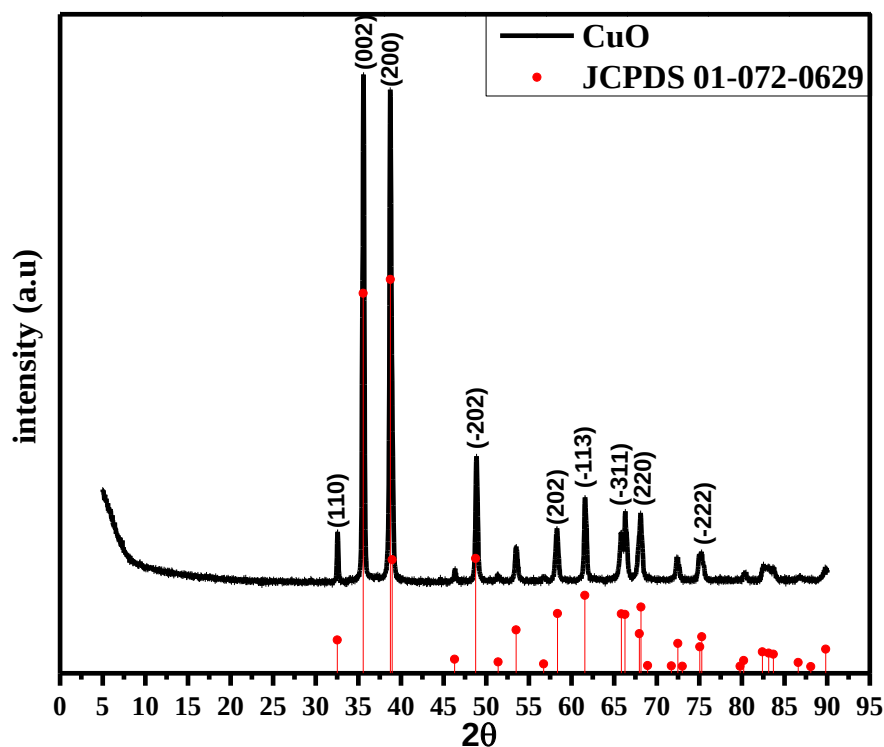


Figure 11 : Diffractogramme du produit de décomposition du cuivre succinate

La **Figure 11** présente les principales raies de diffractions retrouvées dans le produit de décomposition du cuivre succinate (Cusuc). Les pics observés dans ce diffractogramme peuvent être attribués respectivement de la gauche vers la droite aux plans de diffraction suivants : (110) (002) (200) (-202) (202) (-113) (-311) (220) et (-222) dont les angles (2θ) correspondants sont respectivement : 32,5 ; 35 ; 38,5 ; 48 ; 58 ; 62 ; 66 ; 68 ; 75. L'ensemble de ses pics correspondent à une phase unique d'oxyde de cuivre(II) de structure monoclinique de groupe d'espace C2/c (JCPDS N° : 01-072-0629).

La **Figure 12** présente la superposition des diffractogrammes de tous les différents produits de décomposition synthétisés.

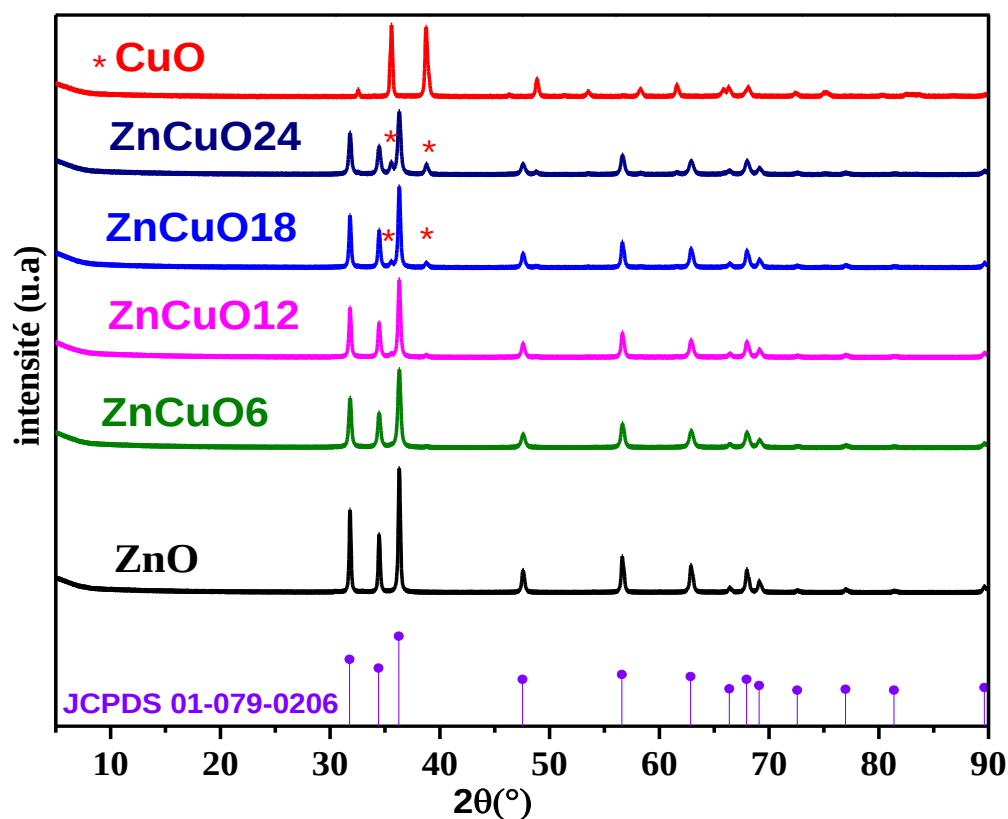


Figure 12 : Diffractogramme de tous les produits de décomposition des succinates

De la **Figure 12**, on note une prédominance des pics de diffractions de l'oxyde de zinc dans les produits de décomposition issus des succinates mixtes contenant des différentes proportions de cuivre montrant ainsi que les oxydes mixtes formés adopteraient la structure parent hexagonal wurtzite du zinc oxyde. Mais on peut également observer dès 18% en Cu, l'apparition du pic principal du cuivre oxyde (CuO) dans les diffractogrammes des produits de décomposition mixtes à 18 et 24 % caractérisant ainsi la formation d'une seconde phase cristalline de CuO : les produits obtenus seraient donc des mélanges d'oxyde de zinc dopé au cuivre et d'oxyde de cuivre qui formeraient deux phases. La dominance de la phase de ZnO dans les produits mixtes indiquerait qu'une très faible quantité de Cu^{2+} substituerait Zn^{2+} dans la structure de ZnO avant la formation du composite : ceci pourrait justifier la couleur intermédiaire obtenue dans les produits de décomposition mixte. L'absence d'autres pics de diffractions (notamment ceux du Cu_2O , du Cu ou du Zn) montre que la décomposition des précurseurs (Zncusuc6, Zncusuc12, Zncusuc18, Zncusuc24) a conduit à une phase de zinc oxyde pour les proportions de cuivre inférieure à 18 % et deux phases pures correspondant au composite d'oxyde de zinc dopé au cuivre et d'oxyde de cuivre pour les proportions de cuivre égale ou supérieure à 18 %.

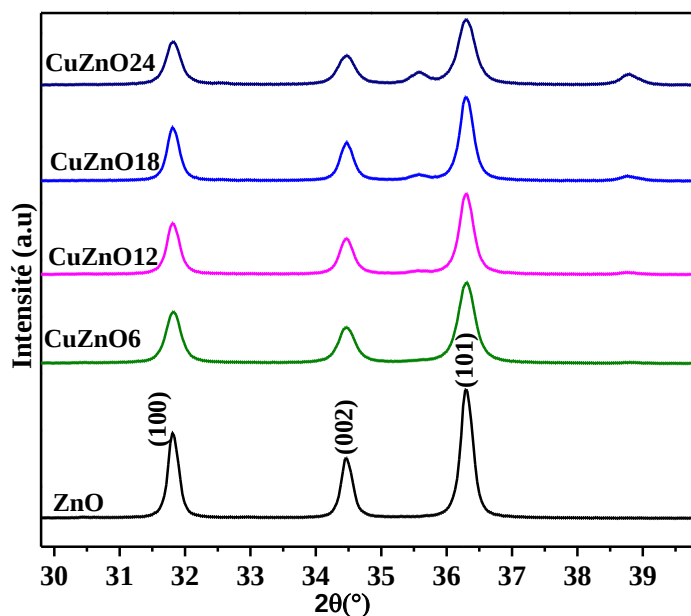


Figure 13 : Diminution de l'intensité de pic de diffraction avec augmentation de la proportion en Cu.

La diminution de l'intensité des pics de diffraction (**Figure 13**) dans les échantillons mixtes indiquerait qu'une très faible quantité d'ions cuivre occupent avec succès le site de Zn^{2+} du réseau de ZnO. La réduction de l'intensité des pics de diffraction traduisant la baisse de la cristallinité serait due à l'apparition des défauts lors de la substitution du zinc par le cuivre durant la décomposition.

Compte tenu des résultats de DRX et d'IR, on peut conclure qu'avec cette méthode de synthèse, de l'oxyde de zinc dopé au cuivre d'une part et d'autre part des composites d'oxyde de zinc et de cuivre, sont formés avec succès.

III-2-4- Analyse par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX)

Le pourcentage élémentaire atomique des éléments chimiques dans les échantillons des résidus inorganiques de décomposition thermique des précurseurs mixtes a été obtenu à l'aide de l'analyse spectroscopique de rayon x par dispersion d'énergie (EDX). Le **Tableau VII** présente l'analyse élémentaire atomique des oxydes mixtes à 6 % et 24 %.

Tableau VIII : Analyse élémentaire des produits de décomposition ZnCuO6 et ZnCuO24

Eléments	% Atomique			
	ZnCuO6		ZnCuO24	
	exp	théo	exp	théo
Zn	49,48	47	38,71	38
Cu	3,07	3	13,20	12
O	47,45	50	48,01	50
Proportion atomique théorique en Cu	0,06		0,24	

Les résultats de l'analyse élémentaire (**Tableau VII**) couplés aux spectres de la **Figure 14** montrent que tous les produits de décomposition des succinates métalliques mixtes analysés sont constitués uniquement des éléments Zn, O et Cu. Ce résultat confirme, en partie qu'il s'est bel et bien formé des oxydes métalliques après décomposition des succinates métalliques. L'écart entre les proportions théoriques et expérimentales serait dû aux défauts créés dans la structure lors de la décomposition. Les composés formés seraient donc déficitaires en oxygène car l'affinité du cuivre qui se substitue avec le zinc pendant le dopage est faible par rapport au zinc qui lui a une affinité élevée avec l'oxygène. Cette déficience en oxygène va donc créer des défauts dans les composés.

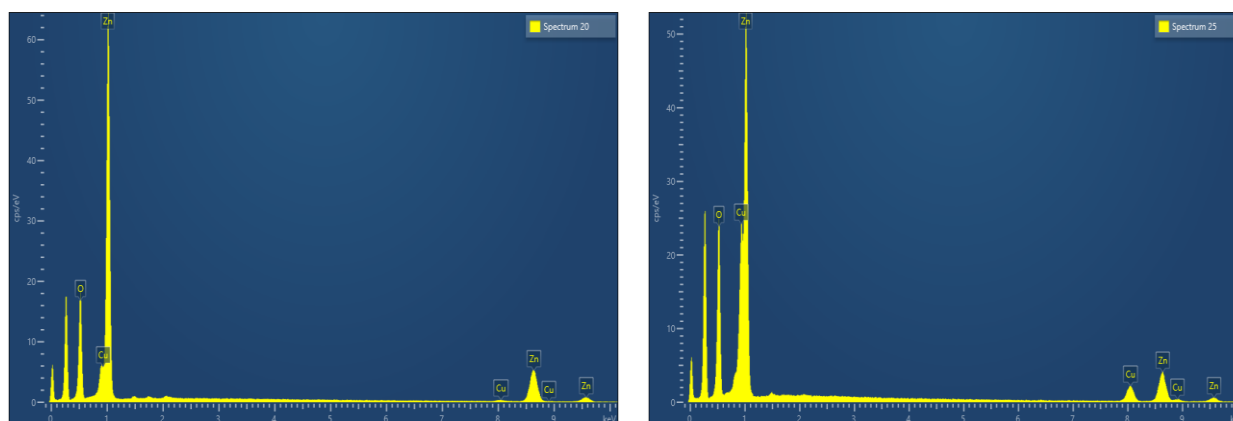


Figure 14 : Spectre EDX des produits de décomposition des succinates métalliques mixtes

III-2-5- Analyse par MEB

Les images MEB du ZnO, ZnCuO6 et ZnCuO24 obtenus après décomposition thermiques des succinates métalliques sont représentées dans les **Figure 15** et **16**.

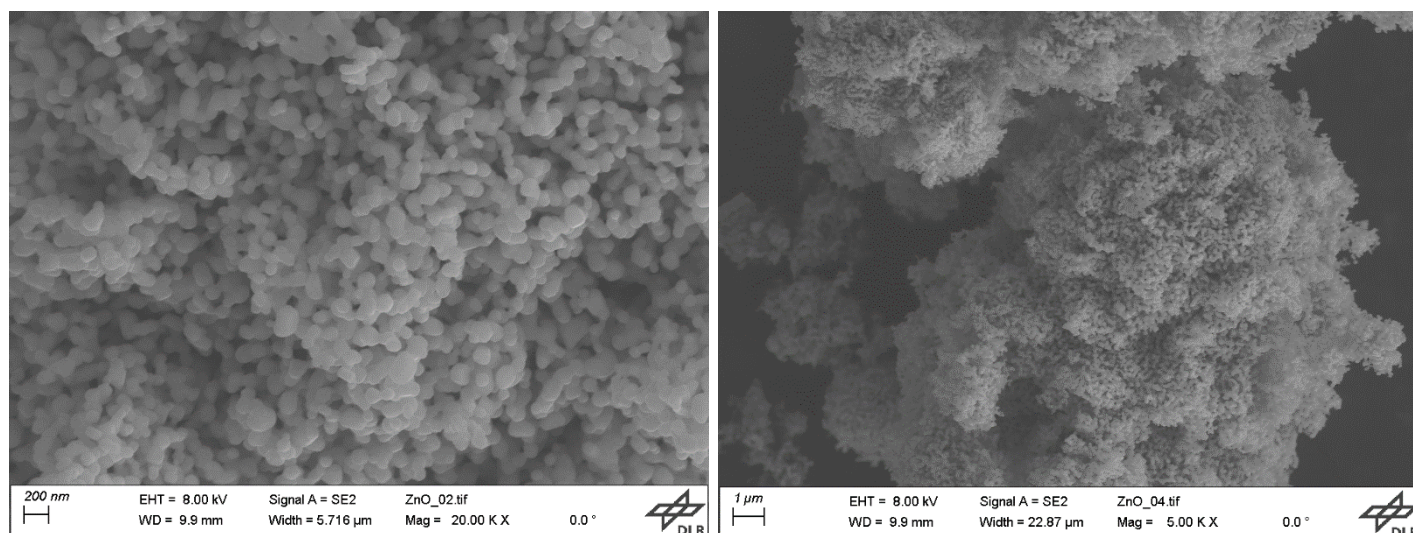


Figure 15 : MEB du produit de décomposition du zinc succinate.

La **Figure 15** présente l'image de la MEB de l'oxyde de zinc. Cette image montre que les particules sont très agglomérées, sont de formes spheriques irrégulieres et de taille moyenne autour de 107 nm. Par ailleurs, les travaux antérieurs du laboratoire avec le malonate de zinc préparé par co-précipitation entre le lithium malonate et du zinc acétate dihydraté (**Matchim et al., 2024**), ont montré des particules d'oxyde de zinc très agglomérées, de forme de nano tube et de taille allant de 67 nm à 127 nm. Ceci montre que la taille, la forme et l'agglomération plus ou moins importante des particules sont fonction du ligand utilisé et de la méthode de préparation adoptée. La méthode de synthèse influencerait donc grandement certaines caractéristiques et propriétés des oxydes.

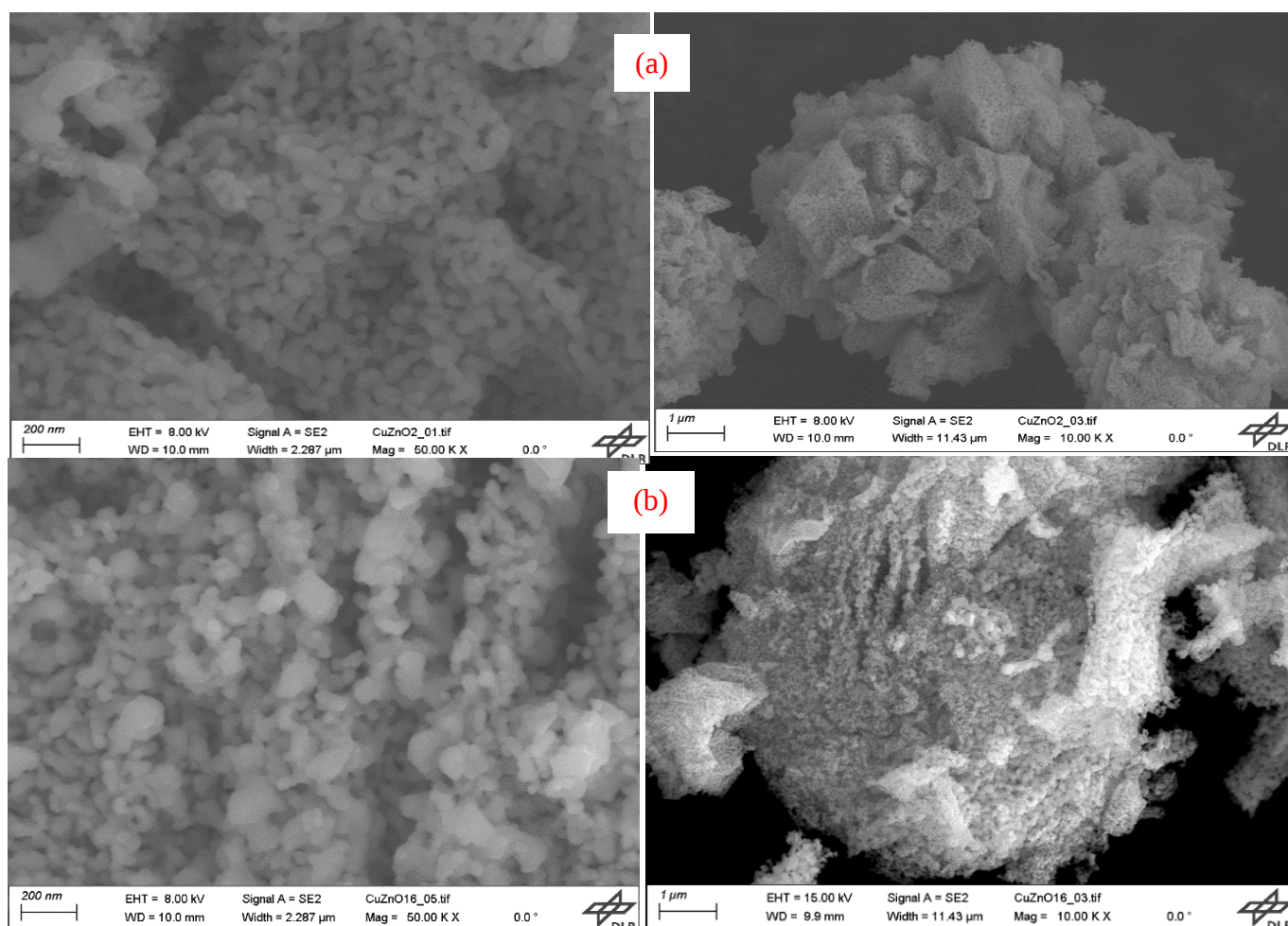


Figure 16: MEB des produits de décomposition des succinates mixtes à 6 % (a) et 24 % (b).

Les images (a) et (b) de la **Figure 16** présentent la MEB produits de décomposition des succinates mixtes de zinc-cuivre à 6 % et 24%. Ces images permettent de constater d'une part que l'agglomération des particules est encore plus élevée avec l'augmentation de la proportion en cuivre et d'autre part que la taille des particules diminue. Cette dernière observation est en accord avec les résultats de la DRX des matériaux. L'oxyde mixte à 24 % présente de façon plus prononcée, une forme de particules attribuables à celles de CuO.

Ceci peut nous amener à dire que plus le taux de cuivre augmente, plus l'agglomération est prononcée et plus petite est la taille des particules.

III-2-7- Propriétés optiques : calcul des énergies des bandes interdites

Le spectre UV-Vis enregistrés sur les oxydes obtenus après la décomposition est présenté à la **Figure 17**.

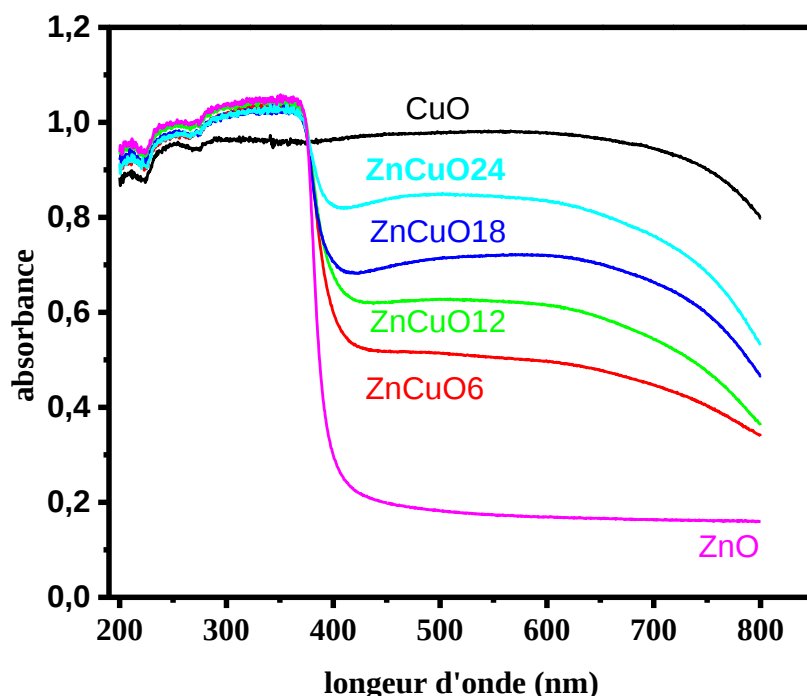


Figure 17 : spectre UV-Vis des oxydes simples et mixtes

ZnO n'a pas d'absorption dans le visible ceci est dû à l'ion Zn^{2+} ; les oxydes mixtes quant à eux montrent une large bande d'absorption qui s'intensifie avec la fraction en cuivre: ces composés renferment effectivement du cuivre. L'utilisation de ces courbes nous a permis d'évaluer la bande interdite optique de chaque matériau.

Les énergies de bandes interdites (transition directe autorisée) du mixte $(1-x)ZnO/xCuO$ à chaque proportion de Cu et ceux des oxydes simples de zinc et de cuivre ont pu être déterminées par l'équation de Tauc suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g). \text{ Avec :}$$

- α : coefficient d'absorption
- h : constante de Planck
- ν : fréquence en Hz
- A : constante de proportionnalité
- E_g : bande d'énergie
- $n=2$: bandgap direct

Le calcul des énergies (bande interdite) des produits de décompositions ont été effectués et les courbes obtenues sont présentées dans la **Figure 18**.

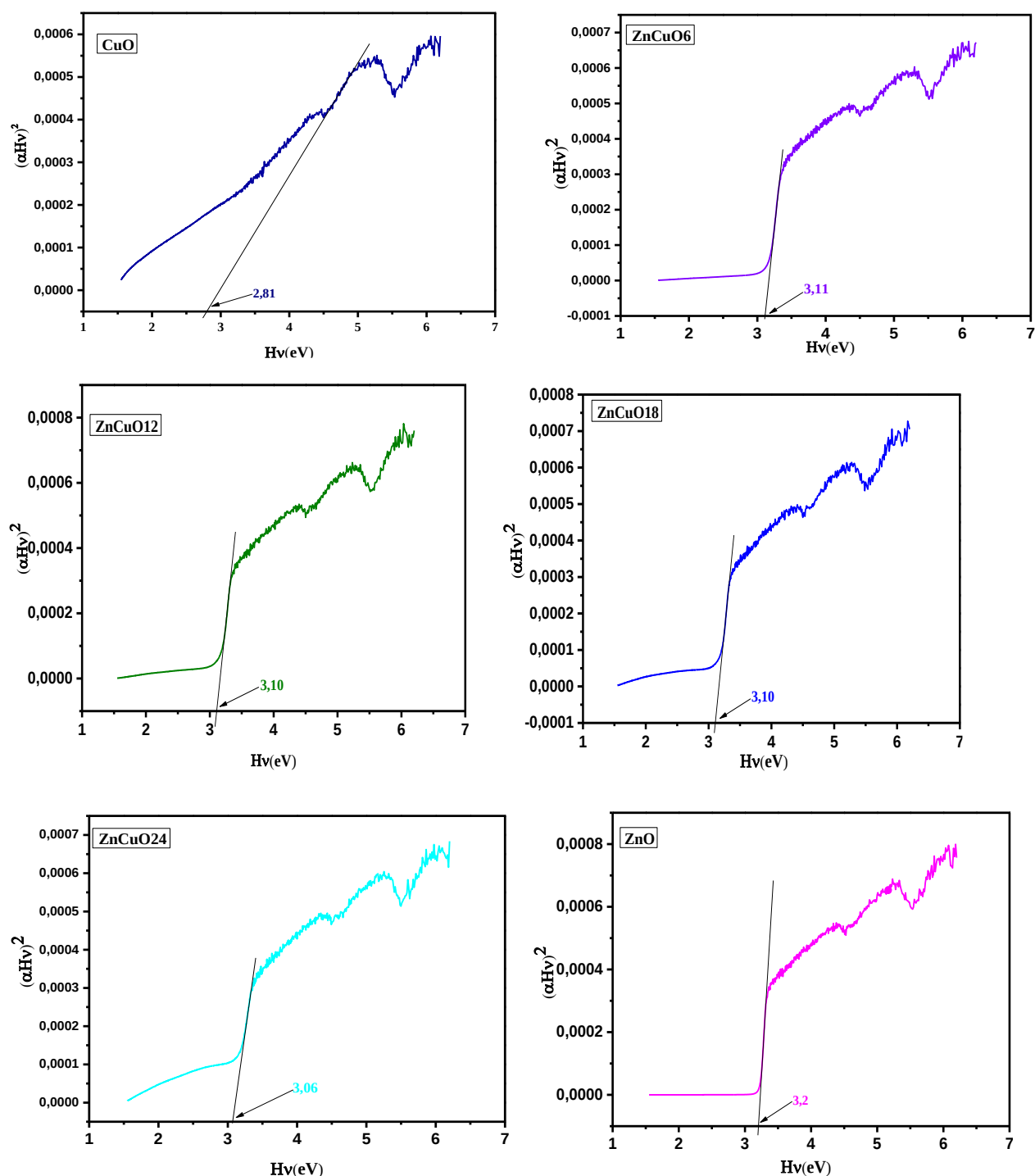


Figure 18 : Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour tous les oxydes synthétisés.

La mesure a permis de déterminer la valeur de la bande interdite optique de l'oxyde de zinc qui est de 3,2 eV qui est proche de celle obtenue dans la littérature 3,3 eV (Hu et al., 2010) et la bande interdite de l'oxyde de cuivre qui est de 2,81 eV et aussi proche de celle de la littérature à 2,85 eV (Sagadevan et al., 2017). On constate que cette valeur (3,2 eV) diminue dans les oxydes

mixtes avec l'ajout de la fraction de cuivre jusqu'à la valeur de 3,06 eV dans le 24 %. Les changements de valeurs sont présentés dans le diagramme en bande de la **Figure 19**.

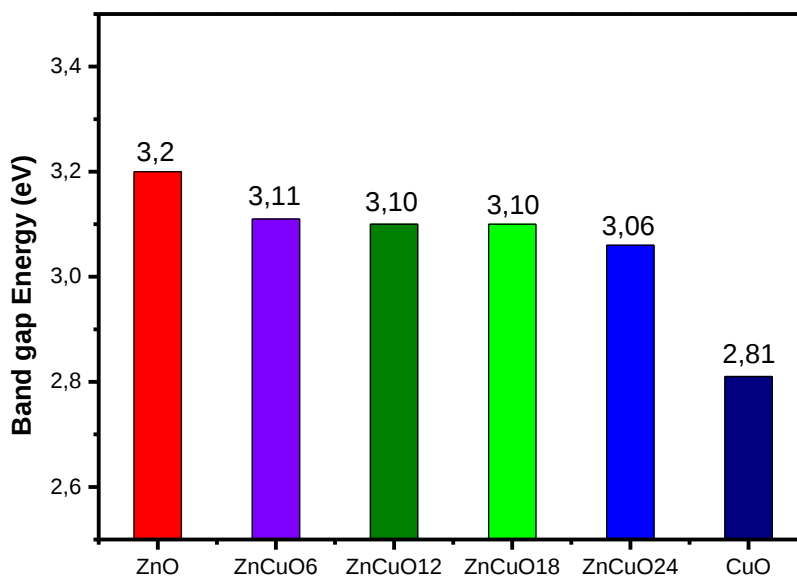


Figure 19 : Évolution de la bande interdite en fonction de la proportion de cuivre

La création des défauts dans la structure a causé la diminution de l'énergie de fermi qui constitue la bande interdite du matériau. Les défauts peuvent créer des états dans la bande interdite. Ces états peuvent potentiellement absorber les photons sous la bande interdite et affecter les spectres d'absorption, provoquant des artefacts et des caractéristiques qui peuvent être interprétés comme une bande interdite inférieure à la valeur réelle, sans défaut (**Mahmoud et al., 2021**). Au fur et à mesure qu'on augmente la proportion en cuivre on augmente les défauts et la bande interdite diminue. Ces défauts sont dus aux déficits en oxygène causé par le remplacement du zinc par le cuivre dans la maille cristalline du zinc et la différence d'affinité de ces deux matériaux avec l'oxygène.

III-3-- Application à l'électrocatalyse : réaction d'évolution d'hydrogène

Des mesures de voltammetrie à balayage linéaire ont été effectuées pour tous les échantillons d'oxydes métalliques dans du KOH 1 M à l'aide d'un système à trois électrodes. À titre de comparaison, les performances des matériaux synthétisés ont également été évaluées par rapport au carbon vitreux et au Pt/C-20%. Les résultats sont présentés à la **Figure 20**.

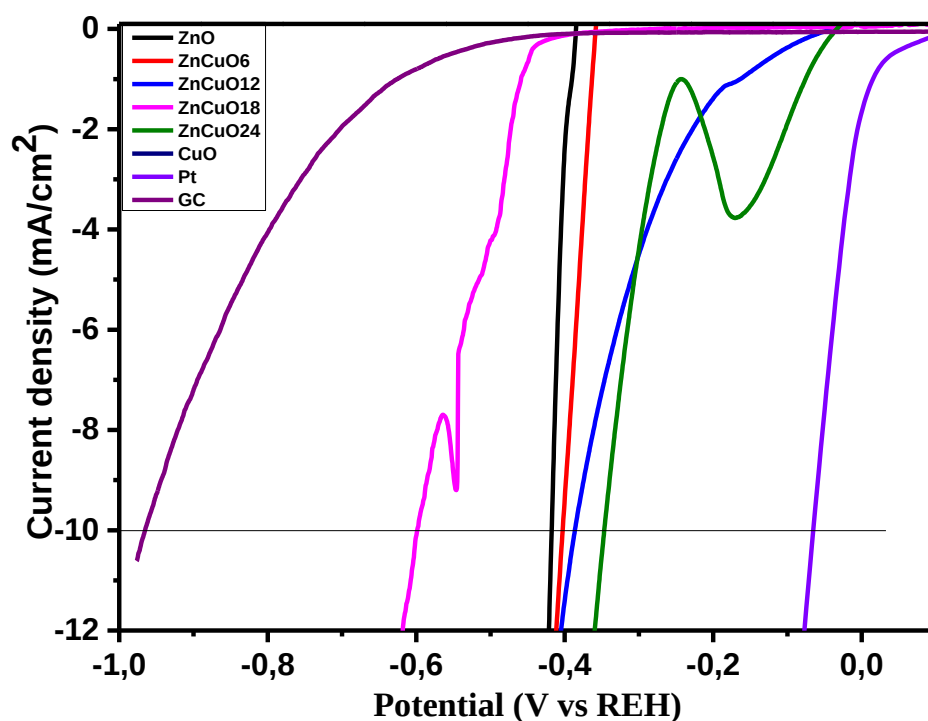


Figure 20 : Tracer de LSV des échantillons d'oxydes métalliques

La **Figure 21** est l'histogramme des surtensions obtenues après analyses des différents matériaux

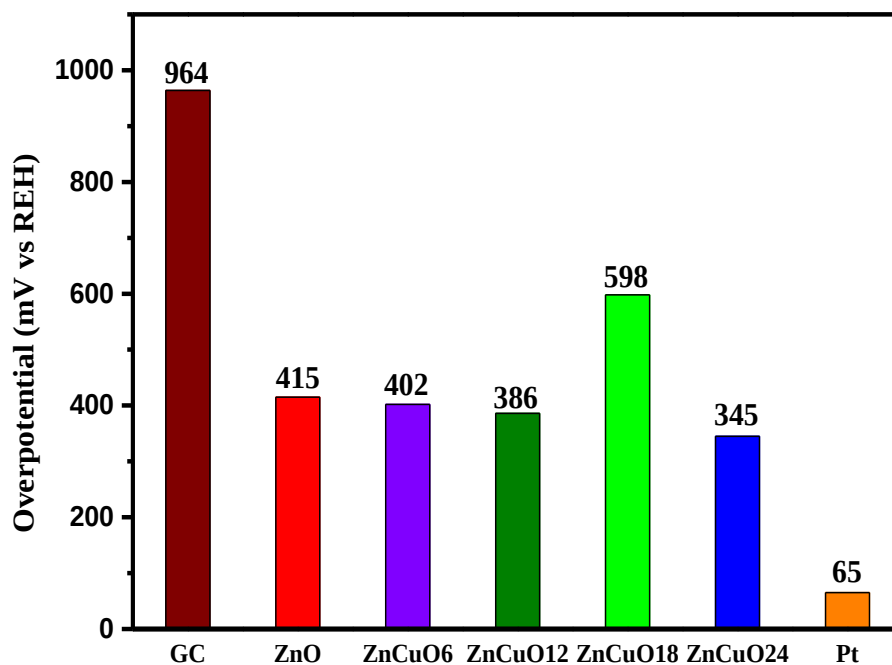
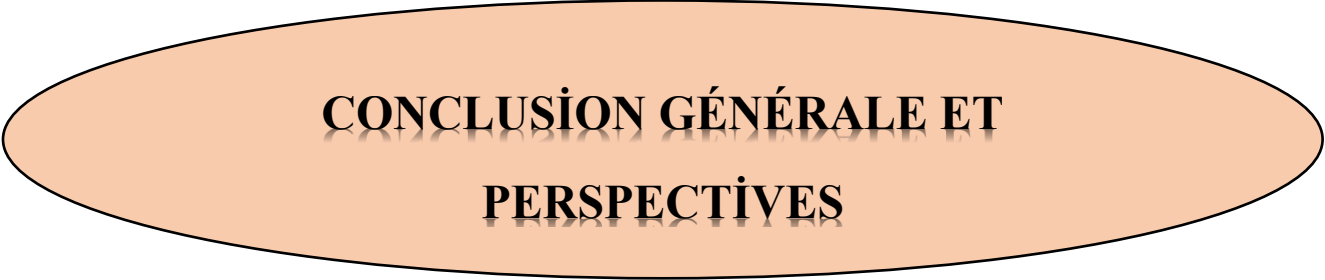


Figure 21 : Histogramme de la surtension des différents matériaux

Les tracés de la **Figure 21** montrent que le surpotentiel à une densité de courant de 10 mA cm^{-2} (η_{10}) qui diminue avec l'augmentation de proportion en Cu. Comme le montre la **Figure 21**,

les valeurs η_{10} pour les échantillons de composite sont inférieures à celles du ZnO, avec des valeurs de 402, 386 et 345 mV pour ZnCuO6, ZnCuO12 et ZnCuO24, respectivement, par rapport à 415 mV pour le ZnO. Cela indique une activité HER supérieure des échantillons dopés et de composite. Notamment, ZnCuO24 présente le surpotentiel le plus bas parmi les échantillons mixtes. Cela peut être attribué à la quantité optimale d'hétérojonction entre les oxydes ZnO (type n) et CuO (type p). L'analyse MEB a révélé que ZnCuO24 se compose de nanoparticules sphériques avec de plus petite taille que les autres composites. Cette morphologie et cette taille offrent probablement une plus grande surface pour la réaction électrocatalytique, contribuant ainsi à l'amélioration de la performance électrocatalytique. La grande valeur de surtension observée dans le mixte à 18 % de Cu due à la formation des hétérojonctions à un faible pourcentage, offrant une très faible surface la rendant moins optimal pour la réaction électrocatalytique. La synthèse de l'oxyde mixte de zinc-cuivre par co-précipitation en utilisant le ligand succinate donne un matériau prometteur pour l'électrocatalyse de l'eau en milieu basique avec 24 % en cuivre.

A large, horizontally-oriented oval with a light orange fill and a thin black border, serving as a background for the section header.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, on a pu synthétiser caractériser l'oxyde mixte de zinc(II)-cuivre(II). Pour la synthèse, la méthode par co-précipitation a été utilisée pour obtenir les précurseurs. Les oxydes synthétisés ont été caractérisés par : spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, spectroscopie UV-Vis, DRX, l'EDX, MEB.

Tous les précurseurs synthétisés ont la couleur bleu turquoise à l'exception du zinc succinate ($\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_4$) qui a une couleur blanche et du cuivre succinate ($\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4$) qui a une couleur bleu foncé. Les oxydes quant à eux, sont blanc pour l'oxyde de zinc, noir pour l'oxyde de cuivre, gris et marrons foncé pour les mixtes oxydes de zinc(II)-cuivre(II). L'analyse Infra Rouge révèle la présence de tous les groupements fonctionnels attendus dans les précurseurs et les oxydes synthétisés. La DRX a montré que les oxydes mixtes sont monophasés pour des pourcentages de cuivre inférieur à 18 % et diphasés pour les pourcentages de cuivre supérieur ou égale à 18 %. L'UV-Vis a confirmé la présence des métaux zinc et cuivre dans les oxydes mixtes et a permis de faire ressortir la diminution de la bande interdite optique avec l'ajout de Cu. La MEB a montré une diminution de la taille des particules avec l'augmentation de la fraction de cuivre dans les oxydes mixtes et, dans le même sens, l'électrocatalyse a montré une diminution de densité de courant au cours de l'augmentation des proportions.

Dans ce travail, nous avons réussi à obtenir pour la première fois à notre connaissance et par co-précipitation le système d'oxyde mixte de zinc cuivre à partir des succinates métalliques mixtes et évaluer ces propriétés optiques et électrocatalytiques.

Au terme de ce travail il en ressort que les différents composés synthétisés ont été obtenus avec succès et ont montré de bonnes propriétés optiques et électrocatalytiques. Le système d'oxyde mixte constitué de ZnO et de CuO est optimal pour la conversion de l'eau en H_2 avec 24 % en Cu par rapport aux deux oxydes de métaux Zn et Cu confirmant l'atteinte des objectifs de ce travail.

Pour la suite de ce travail, les perspectives suivantes sont proposées :

- Faire une spectrométrie photoélectronique X (SPX) pour connaître les réels états d'oxydation des métaux dans nos oxydes.
- faire une analyse BET pour évaluer la surface spécifique des oxydes.
- faire le test galvanopotentiométrique en milieu acide.
- Synthétiser ces oxydes en utilisant d'autres ligands di-carboxylates mais à chaîne carbonée plus longue afin de voir d'avantage l'influence de ces derniers sur les phases formées, la morphologie et la tailles des particules et les propriétés de conduction.

REFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ahlem.K, **(2018)**. « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique » [Thèse de Doctorat], Université des Frères Mentouri.
- Ahn. C.H., Kim Y.Y., Dong C.K., et al., **(2009)**. « A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods», *J. Appl. Phys.* 105, 013502.
- Akhavan O., Tohidi H., Moshfegh A.Z. **(2009)**. « Synthesis and electrochromic study of sol-gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film »*Thin Solid Films*. 517, 6700-6706.
- Al-Kuhaili M.F. **(2008)**.«Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O)» *Vacuum*. 82, 623-629.
- Altaweel. A. **(2014)**. « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge microondes à pression atmosphérique », [Thèse de Docteur], Université de lorraine.
- Baral. A., Khanuja. M., S.S. Islam, R. Sharma and B.R. Mehta, J. **(2017)**. «Identification and origin of visible transitions in one dimensional (1D) ZnO nanostructures: excitation wavelength and morphology dependence study» *Journal of Luminescence*. 183, 383-390.
- Baxter J.B, Eray S. Aydil., **(2005)**. «Nanowire-based dye-sensitized solar cells» *Applied physics letters* 86.5: 053114.
- Benhebal, H., Chaib, M., Salomon T., Geens J., Leonard A., Lambert S.D., Crine M., Heinrichs B., **(2013)**. «Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by sol-gel process.». *Alex. Eng. J.* 52, 517–523.
- Binitha M. P. **(2014)**. “Studies on growth and properties of some metal succinate crystals”. [PhD. Thesis], Department of Physics, University of Calicut.
- Caires F.J., Lima L.S., Carvalho C.T., Ionashiro M. **(2010)**. “Thermal behavior of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transition metal ions”. *Thermochimica Acta*, 500, 6-12.
- Chatterjee S., Saha S.K., Pal A.J., **(2016)**. «Formation of all-oxide solar cells in atmospheric condition based on Cu₂O thin-films grown through SILAR technique». *Solar Energy Materials & Solar Cells* 147. 17–26.
- Coman.T, D. Timpu, Valentin Nica, Catalin Vitelaru, Alicia Petronel Rambu, George Stoian, Mihaela Olaru, Cristian Ursu. **(2017)**. *Appl. Surf.Scie.*1 418 Part B, 456-462.
- Dai Y., Zhang Y., Li Q.K., Nan C.W. **(2002)**.«Synthesis and optical properties of tetrapod-like zinc oxide nanorods » *Chem. Phys. Lett.* 358.(1-2), 83-86**.
- Dem'Yanets., L.N. Li., L. E., **(2006)**. Uvarova, T.G. «Zinc oxide: Hydrothermal growth of nano- and bulk crystals and their luminescent properties. » *J. Mater. Sci.* 41, 1439–1444.
- Dhanya .V. S, Sudarsanakumar R, Suma S, Prasanna S, RajendraBabu K, Suresh Kumar B and Roy S M. **(2011)**, *J. Cryst. Growth* 319 96.
- Durai D.M.P., Sadaiyandi K., Mahendran M., Suresh S. **(2017)**. « Méthode de précipitation et caractérisation de l'oxyde de cobalt nanoparticules. » *Applied Physics A*, **123**, 1-6.

- Engin .M, Atay F., Kose S., Bilgin V., and Akyuz I., **(2009)**. «Growth and characterization of Zn-incorporated copper oxide ilms» *J. Elect. Mater.* 38(6), 787-796.
- Fang .M, et Liu Z.W., **(2017)**. «Controllable size and photoluminescence ZnO nanorods arrays on Si substrate prepared by microwave-assisted hydrothermal method». *Ceramics Inter.* 43(9), 6955-6962.
- Félix-Quintero .H, Angulo-Rocha, Murrieta .SH *et al* **(2017)**. « Study on grow process and optical properties of ZnO microrods synthesized by hydrothermal method ». *journal of luminescence* 182, 107-113.
- Fomekong R. L., Kammi .Y .P ., Tobie J. M., Kamta H. M *et al* **(2023)**. « From doped coordination polymer precursor to cobalt-doped ZnO electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution reaction» *Advanced Energy&Sustainability Research*, 1-11.
- Fomekong R. L. et Saruhan B. **(2019)**. “Influence of Humidity on NO₂-Sensing and Selectivity of Spray-CVD Grown ZnO Thin Film above 400 °C”. *Chemosensors*, 7, 1-12.
- Fomekong R. L., Tsobnang P. K., Magnin D., Hermans S., Delcorte A., Ngolui J.L. **(2015)**. “Coprecipitation of nickel zinc malonate: A facile and reproducible synthesis route for Ni-ZnO nanoparticles and Ni-ZnO/ZnO nanocomposites via pyrolysis”. *Journal of Solid State Chemistry*, **230**, 381-389.
- Ghodselahia.T, Vesaghia M.A., Shafiekhani A.,**(2008)**. «Optical and electrical properties o the copper-carbon nanocomposites». *Nanophotonics II* 6988, 350-357.
- Gopalakrishnan .K., Ramesh C., Ragunathan V., Thamilselvan M., **(2012)**. «Antibacterial activity of Cu₂O nanoparticles on E. coli synthesized from Tridax procumbens leaf extract and surface coating with polyaniline. » *Digest Journal of Nanomater. Biostr.* 7(2). 833-839.
- Gulshan F. et Okada K. **(2013)**. “Preparation of alumina-iron oxide coumpounds by coprecipitation and its characterization”. *Journal of materials science and engineering*, 1, 6–11.
- Hafdallah A., **(2017)**. “Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices”. [Thèse de Doctorat], Université Mentouri-Constantine
- Hu.Y. H., Y. C. Chen., H. J. Xu., H. Gao., et al., **(2010)**. “Studying on the Preparation and Characteristics of Al₂O₃-Based Textured ZnO Thin Films,” *The International Symposium on Photonics and Optoelectronics*, Chengdu, 19, pp. 1-4
- Jenna Pike, Siu-Wai Chan, Feng Zhang, Xianqin Wang, Jonathan Hanson. **(2006)**. «Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles». *Applied Catalysi A: General* 303(2), 273-277.
- Jianguo P., Gongjun Z., Yuequing Z., Jianli L., Wei X. **(2007)**. «Growth and characterization of a novel nonlinear optical crystal zinc succinate, Zn(C₄H₄O₄).» *Journal of Crystal Growth*, 308,

- João AVELÂS RESENDE, (2017). "Copper-based p-type semiconducting oxides: From materials to devices", [Thèse de Doctorat], Université De Liège, Belgique, 31351142.
- Kammi Y.P. (2022). "Synthèse, caractérisation et analyse thermique des succinates de Co(II) et Zn(II) et du succinate mixte de Zn-Co(II), précurseurs d'oxyde mixte de Zn-Co(II)". [Mémoire de Di.P.E.S. II], Ecole Normale Supérieure de Yaoundé I.
- Kannaki K, Ramesh PS, Geetha D. (2012). «Hydrothermal synthesis of CuO nanostructure and their characterizations.» *Int J Sci Eng Res* 3: 1-4.
- Kansal S. K., Singh M. and Sud D. (2007). «Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. » *Journal of hazardous materials* 141.3: 581-590.
- Kim.H., Gilmore C. M., Pique A., Horwitz J. S., Mattoussi H., Murata H., Kafai Z. H. and Chrisey D.B. (1999). «Electrical, optical and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices» *J. Appl. Phys.* 86(11), 6451-6461.
- Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., Krysztafkiewicz, A. (2010). «Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})^2$. » *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44,93–102.
- Lanje A.S., Sharma S.J., Ningthoujam R.S., Ahn J.S., Pode R.B. (2013). «Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. » *Adv. Powder Technol.*, 24, 331–335.
- Lee J.Y., Lee J.H., Kim H.S., Lee C.H., Ahn H.S., Cho H.K., ... & Lee H.S. (2009). «A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED. » *Thin Solid Films* 17. 517: 5157-5160.
- Yongpeng Lei, Yuchao Wang, Yi Liu, Chengye Song, Qian Li, Dingsheng Wang, Yadong Li. (2020), «Designing atomic active center for hydrogen evolution electrocatalysts. » *Angew. Chem. Int. Ed.* 59(47), 20794-20812.
- Bo Li, Jiuhui Qu, Huijuan Liu, Chengzhi Hu. (2007). «Effects of copper (II) and copper oxides on THMs formation in copper pipe». *Chemosphere* 68(11), 2153-2160.
- Liu.W., G. Chen, G. He, W. Zhang. (2011). «Synthesis of starfish-like Cu_2O nanocrystals through γ -irradiation and their application in lithium-ion batteries» *J. Nanopart. Res.* 13, 2705-2713.
- Li J.G., Ikegami T., Lee J.H., Mori T., Yajima Y. (2000). "Coprecipitation synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant". *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2395-2405.
- Li.X., Liu H., Wang J., Zhang X., Cui H. (2004). "Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent". *Optical Materials*, 25, 407-412.

- Luo J., Im J.H., Mayer M.T., Schreier M., Nazeeruddin M.K., Park N.G., Tilley S.D., Fan H.J., Gratzel, M. **(2014)**, «Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts.». *Science*, 345, 1593–1596.
- Mahato T.H., Prasad G.K., Acharya B.S.J., Srivastava A.R., Vijayaraghavan R. **(2009)**. «Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin.». *J. Hazard. Mater.* 165,928–932.
- Mahmoud .S. A., Fabio L. Z., James .R .K.C., Eiras .J.A., **(2021)**. «Effects of defects on the band gap and photoluminescence emission of Bi and Li co-substituted barium strontium titanate ceramics» *Materials Chemistry and physics* 275 (2022) 125235.
- Matchim F. O., Fomekong R. L., Kenfack T. P., Kamta T. H., et al., **(2025)**. «Nanoarchitectonics with Fe-doping on the optical and electrocatalytic properties of ZnO prepared by the malonate coprecipitation route: Application in the hydrogen evolution reaction». *Journal of alloys and compounds*. 1010, 176979.
- Mariappan .R, V. Ponnuswamy, P. Suresh, **(2012)**. « Effect of doping concentration on the structural and optical properties of pure and tin doped zinc oxide thin films by nebulizer spray pyrolysis (NPS) technique » *Superlattices & Microstructures*, 52, 500–513.
- Mousa M.K. **(2015)**. «Wastewater disinfection by synthesized copper oxide nanoparticles stabilized with surfactant. » *J Mater Environ Sci* 6: 1924-1937.
- Musić S., Dragčević D., Popović S., Ivanda M. **(2005)**. « Precipitation of ZnO particles and their properties. » *J. Mater. Lett.* 59, 2388–2393.
- Navarro S., Fenoll J., Vela N., Ruiz E., & Navarro G. **(2009)**. « Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. » *Journal of hazardous materials* 172.2-3: 1303-1310.
- Ngamcharussrivichai C., Totarat P., Bunyakiat K. **(2008)** « Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm Kernel oil. » *Applied Catalysis A: General*, 341, 77–85.
- Patwari G., Bodo B.J., Singha R., Kailita P.K. **(2013)**. « Photoluminescence studies of H₂O₂ treated chemically synthesized ZnO nanostructures » *Res. J. Chem. Sci.* 3, 45-50.
- Padmanabhan M., Meena Kumary S., Huang X., Li J. **(2005)** « Succinate bridged dimeric Cu (II) system containing sandwiched non-coordinating succinate dianion: crystal structure, spectroscopic and thermal studies of [(phen)₂Cu(μ-L)Cu] » *Inorg. Chim. Acta* **358** 3537-3544.
- Perrot Christophe. **(2020)**. “Optimisation du procédé de fabrication des varistances à base d’oxyde de zinc. Etude du chamottage des oxydes”. [Thèse de doctorat], France, Ecole nationale supérieure des mines de saint-etienne, 93-127.
- Qaisar M, Naeemuddin Gilani S, Farooq S, Rauf A, Naz R, Shaista, Perveez S. **(2012)**. « Preliminary comparative phytochemical screening of Euphorbia Species AmericanEurasian. » *J. Agric. EnvironSci.*;12(8):1056.

- Kumar R.V., Diamant Y., Gedanken A. **(2000)**. « Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates » *Chem. Mater.* 12. 2301-2305.
- Sagadevan .S., Kaushik .P., Zaira Z .C., **(2017)**. «Fabrication of CuO nanoparticles for structural, optical and dielectric analysis using chemical precipitation method». *Journal of Materials science: Materials in Electronics* 28(11).
- Sharma R.K. et Ghose R. **(2014)**. “Synthesis of nanocrystalline CuO–ZnO mixed metal oxide powder by a homogeneous precipitation method”. *Ceramics International*, 40, 10919–10926.
- Soares. A.F., Tatumi S.H., Mazzo T.M., Rocca R.R., and Courrol L.C. **(2017)**. « Study of morphological and luminescent properties (TL and OSL) of ZnO nanocrystals synthesized by coprecipitation method. » *J. of Luminescence* 186, 135-143.
- Soumya Ranjan Mishra and Ahmaruzzaman M. **(2022)**. « Tin oxide based nanostructured materials : synthesis and potential applications » *Nanoscale* 14 (5) 1566-1605.
- Sobel S.G., Haigney A., Concepcion T., Kim M. **(2008)**. “The complexation of aqueous metal ions relevant to biological applications.1. Poorly soluble zinc salts and enhanced solubility with added amino acid”. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2, 93-97.
- Srivastava S., Kumar M., Agrawal A., Dwivedi S.K. **(2013)**. «Synthesis and characterisation of copper oxide nanoparticles». *IOSR J Appl Phys* 5: 61-65.
- Suryanto, B.H.R.; Wang, Y.; Hocking, R.K.; Adamson, W.; Zhao, C., **(2019)**, «Overall electrochemical splitting of water at the heterogeneous interface of nickel and iron oxide. » *Nat. Commun.* 10, 5599.
- Susmita D. and Srivastava C.V. **(2015)**. « copper succinate nanoparticles synthesis by electrochemical method: effect of pH on structural, thermal and textual properties» *Materials Letters* 150 (2015) 130-134.
- Vidya R., Ravindran P., Fjellvag H. and al., **(2011)**. « Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations » *Physical. Rev.* B.83. 045206/1-12.
- Volanti D.P., Keyson D., Cavalcante L.S., Simões A.Z., Joya M.R. **(2008)**. «Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave.» *J. Alloys. Comp.* 459: 537-542.
- Wang, H. and Gao, L. **(2018)**. «Recent developments in electrochemical hydrogen evolution reaction. » *Curr. Opin. Electrochem.* 7, 7–14.
- Wang L. **(2006)**. «préparation et caractérisation des propriétés de films d'oxyde de cuivre électrodéposés », Thèse de Doctorat, Université de Texas Arlington.

- Yang M., He J., Hu X., Yan C., Cheng Z. **(2011)**. « CuO nanostructures as quartz crystal microbalance sensing layers for detection of trace hydrogen cyanide gas » *Environ. Sci. Technol.* 45, 6088-6182.
- Yilmaz V.T., Demir S., Omerandac and Harrison T.A.W. **(2002)**. “Mixed-Ligand Metal Succinate Complexes with 1,10-Phenanthroline and Ethylenediamine: Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Thermal Studies”. *Journal of Coordination Chemistry*, 8, 863–872.
- Zhang K., Rossi C., Tenailleau Ch., Alphonse P., Chane-Ching J.Y. **(2007)**. « Synthesis of large-area and aligned copper oxide nanowires from copper thin film on silicon substrate » *Nanotech.* 18 275607.
- Zheng Z. Y., Peters K., Von Schnering H.G. **(2001)**. “Synthesis and Characterization of Zinc Succinate, Zn (C₄H₄O₄)”. *Chemical Research in Chinese universities*, 17, 20-25.
- Zhu J., Hu L., Zhao P., Lee L.Y.S., Wong K.Y. **(2020)**. « Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. » *Chem. Rev.*, 120, 851–918.