

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix- Travail- Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDÉ I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE

LABORATOIRE DE CHIMIE DES
MATERIAUX MINÉRAUX

BP : 812 Yaoundé, Cameroun



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace- Work- Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

LABORATORY OF INORGANIC
MATERIALS CHEMISTRY

P.O. Box 812 Yaoundé, Cameroon

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCE
UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATIONS

Synthèse par co-précipitation des succinates, caractérisation, propriétés optiques et électrocatalytiques de l'oxyde de fer(III) dopé au chrome.

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

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie des Matériaux minéraux

Rédigé par :

KAMGA MEFFO Carelle Martiale

Matricule : 19H2101

Licenciée en Chimie

Sous la direction de :

LONTIO FOMEKONG Roussin

Chargé de Cours

Ecole Normale Supérieure de Yaoundé

Département de Chimie

2025



DEDICACE

À

*Mes Parents : M et Mme KAMGA ;
Mes frères et sœurs.*

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire, menés au sein du Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'École Normale Supérieure de Yaoundé I, n'auraient pu aboutir sans le soutien précieux de nombreuses personnes, auxquelles j'exprime ma profonde reconnaissance.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements au Professeur NDI Julius NSAMI, Chef du Département de Chimie Inorganique, pour les facilités administratives mises à ma disposition.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude au Dr LONTIO FOMEKONG Roussin, mon directeur de mémoire, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche particulièrement stimulant et pour son encadrement attentif tout au long de ce travail. Sa grande expertise, ses conseils éclairés et sa rigueur scientifique m'ont été d'un appui inestimable et ont largement contribué à façonner ma démarche de recherche.

Je tiens à remercier l'ensemble des enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, et plus particulièrement ceux du Département de Chimie inorganique, pour la qualité de leurs enseignements et pour leur soutien constant.

Mes remerciements s'adressent également aux responsables des Laboratoires de Chimie des Matériaux Minéraux, de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, l'Institut de Recherche sur les Matériaux du Centre Aérospatial Allemand (DLR) pour la réalisation de certaines caractérisations expérimentales.

Je suis particulièrement reconnaissante envers mes aînés de laboratoire, FOGUIENG OUMBE Emmanuel Prince, MBOGNING Nelly, et tout particulièrement KAMMI YONTCHOUM Paulin. Leurs connaissances approfondies, leur patience et leur disponibilité ont été déterminantes pour ma réussite.

Je souhaite exprimer ma sincère amitié à mes camarades de promotion, et en particulier à NZEKET HILDA Karene Perrine et LEUMANI DJOMBISSIE Gaelle Kevine, avec qui j'ai partagé de nombreux moments de travail et d'échange. Leur soutien amical et leur bonne humeur ont contribué à rendre cette expérience particulièrement enrichissante.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement la grande famille NDE, mes amis (NYATCHOU TCHOUTE Alex Loïc ; Owen shopper TEDJONG) et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont encouragé et soutenu tout au long de ce parcours. Leur affection et leur confiance ont été une source de motivation indispensable.

TABLES DES MATIERES

DEDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLES DES MATIERES.....	iv
LISTES DES ABREVIATIONS.....	vi
LISTES DES FIGURES	vii
LISTES DES PHOTOS.....	viii
LISTES DES TABLEAUX	ix
RESUME.....	x
ABSTRACT	xi
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	3
I -1- Généralités sur les oxydes métalliques : oxyde de fer et oxyde de chrome.....	3
I-1-1- Oxyde de fer	3
I-1-2-Oxyde de chrome.....	10
I-2-L’oxyde de fer dopé au chrome.....	14
I-2-1- Généralités	14
I-2-2- Méthodes de synthèse de l’oxyde de fer dopé au chrome	15
I-2-3- Propriétés de l’oxyde de fer dopé au chrome	15
I-2-4- Applications de l’oxyde de fer dopé au chrome	16
I-3-Généralités sur les succinates.....	17
I-4- Co-précipitation	19
I-5-Propriétés optiques.....	20
I-6-Propriétés électrocatalytiques	21
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	24
II-1-Reactifs et matériels.....	24
II-1-1-Réactifs.....	24
II-1-2- Matériels	24
II-2- Synthèse des précurseurs : succinates simples et mixtes de fer et chrome.....	25
II-3- Synthèse des oxydes métalliques.....	27
II-4- Méthode de Caractérisation des produits de décomposition	27
II-4-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	27
II-4-2- Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	27
II-4-3- Analyse par diffraction des rayons X	28

II-4-4- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (EDX)	28
II-4-5- Test électrocatalytique ou galvanopotentiometrie	28
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	29
III-1- Aspect physique des succinates métalliques synthétisés	29
III-2- Caractérisation des précurseurs	30
III-2-1- Analyse par spectroscopie IR a Transformé de Fourier (IRTF) des précurseurs .	30
III-2-2- Analyse UV-Visible.....	32
III-3- Décomposition thermique des succinates métalliques dans le four.	33
III-3-1- Caractérisation des produits de décomposition.....	34
III-3-1-1 Analyse par spectroscopie IR à Transformé de Fourier (IRTF) des produits de décomposition des précurseurs	34
III-3-1-2- Analyse par DRX.....	37
III-3-1-3- Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) et par rayons X à Dispersion d'Energie (EDX).....	40
III-3-1-4- Analyse par MEB.....	41
III-4-Etude des propriétés optiques.....	43
III-5-Etude des propriétés Electrocatlytiques.....	47
ANNEXES.....	50
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	54

LISTES DES ABREVIATIONS

CrSucc : Chrome succinate

DRX : Diffraction des Rayons-X

EDX : Energy Dispersive X-ray

Eg : Energie de gap

FeCrO-1 (4%) ; FeCrO-2 (8 %) ; FeCrO-3 (11 %) ; FeCrO-4 (13 %) : Oxyde mixte de fer(III)-chrome (III) avec 4 %, 8 %, 11 % et 13 % de chrome, respectivement

FeCrSucc-1 (4 %) ; FeCrSucc-2 (8 %) ; FeCrSucc-3 (11 %) ; FeCrSucc-4 (13 %) : Succinate mixte de fer(III)-chrome (III) avec 4 %, 8%, 11 % et 13 % de chrome, respectivement

FeSucc: Fer succinate

RRE: Reaction de Reduction de l'eau

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

LSV : Voltampérométrie linéaire à balayage

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

OER : Réaction d'évolution de l'Oxygène

EHR : Electrode à Hydrogène Reversible

UV-Vis : UltraViolet-Visible

LISTES DES FIGURES

Figure 1: Représentation schématique de l'octaèdre $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$	4
Figure 2: a) Structure cristalline des différents types d'oxyde de fer (III) ; b) cas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 6	
Figure 3: Structure cristalline de l'oxyde de chrome (III).....	12
Figure 4: Structure et types de liaison des succinates avec les métaux	18
Figure 5: Schéma du diagramme de Tauc	21
Figure 6: Spectres IR des précurseurs	31
Figure 7: Spectre UV-Vis des précurseurs succinates simples et mixtes	32
Figure 8: Spectre IR des produits de décomposition des succinates de fer à 650°C	35
Figure 9: Spectre IR du produit de décomposition du chrome succinate à 650°C	35
Figure 10: Spectre IR des produits de décomposition des succinates métalliques à 650°C ..	36
Figure 11 : Diffractogramme du produit de décomposition du fer succinate	37
Figure 12: Diffractogramme du produit de décomposition du chrome succinate	38
Figure 13: Superposition des diffractogrammes des produits de décomposition des succinates métalliques simples et mixtes.....	39
Figure 14: Décalage des pics vers de grandes valeurs de l'angle 2θ thêtas	40
Figure 15: Spectre EDX des produits de décomposition des succinates métalliques mixtes :	41
Figure 16: MEB des oxydes : a) Fe_2O_3 ; b) FeCrO-1 ; c) FeCrO-2 ; d) FeCrO-3 ; e) FeCrO-4	42
Figure 17: Distribution de la taille des particules.....	43
Figure 18: Spectre UV-Vis des précurseurs succinates simples et mixte	44
Figure 19: Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour les oxydes synthétisés	45
Figure 20: Évolution de la bande interdite en fonction de la proportion de chrome.....	46
Figure 21: Les courbes de voltampérométrie linéaire LSV des échantillons d'oxydes métalliques	48
Figure 22: Histogramme de la surtension des différents matériaux	49

LISTES DES PHOTOS

Photo 1: Aspect physique des succinates métalliques synthétisés : a) FeSuc ; b) CrSuc; c) FeCrSuc- 1 (4 %) ; d) FeCrSuc-2 (8 %) ; e) FeCrSuc-3 (11 %) ; f) FeCrSuc-4 (13 %)	29
Photo 2: Aspect physique des produits de décomposition des succinates métalliques : a) Fe ₂ O ₃ ; b) Cr ₂ O ₃ ; c) FeCrO-1 (4 %) ; d) FeCrO-2 (8 %) ; e) FeCrO-3(11 %) ; f) FeCrO-4(13 %)	33

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I : Oxydes et Oxhydroxydes de fer.....	4
Tableau II : Principaux avantages et inconvénients des méthodes de synthèses	5
Tableau III : Principaux avantages et inconvénients des méthodes de synthèses.....	11
Tableau IV : Propriétés structurales et chimique de Cr_2O_3	12
Tableau V : Principaux avantages et inconvénients des méthodes de synthèses	15
Tableau VI : Les réactifs	24
Tableau VII : Formulation des oxydes métalliques mixtes de fer-chrome synthétisés.....	41

RESUME

Dans cette étude, le potentiel de l'oxyde de fer dopé au chrome en tant que matériau aux propriétés électrocatalytiques améliorées a été exploré. Pour ce faire, une série de succinates métalliques, précurseurs des matériaux cibles a été synthétisé et décomposé thermiquement. Deux succinates métalliques simples, le succinate de fer(III) et le succinate de chrome(III), ainsi que quatre succinates mixtes, ont été élaborés par une méthode de co-précipitation en milieu alcoolique. Ces derniers, de formule générale $(Cr_xFe_{2-x})(C_4H_4O_4)_3$, présentaient différentes concentrations de chrome ($x=0,04, 0,08, 0,11$ et $0,13$), nous permettant ainsi d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés finales. Pour mettre en évidence la présence de ces oxydes dans les produits de décomposition, ces derniers ont été caractérisés par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX). La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a confirmé la présence des groupes fonctionnels caractéristiques des succinates métalliques dans les précurseurs, et des liaisons métal-oxygène dans les oxydes. La Diffraction des Rayons X (DRX) a révélé la formation d'oxydes de fer(III) (Fe_2O_3), d'oxyde de chrome(III) (Cr_2O_3) et d'oxydes mixtes Fe(III)-Cr(III) ($Cr_xFe_{2-x}O_3$) monophasés, confirmant ainsi la structure cristalline et la pureté des matériaux obtenus. Par ailleurs, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a mis en évidence une diminution de la taille moyenne des particules avec l'augmentation de la teneur en chrome, suggérant un effet inhibiteur de la croissance cristalline par l'incorporation d'ions chrome dans le réseau de Fe_2O_3 . La Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Energie (EDX) a confirmé la composition chimique des oxydes mixtes, révélant la présence des éléments Fe, Cr et O dans des proportions conformes aux attentes. L'étude des propriétés optiques par spectrophotométrie UV-Visible a révélé une absorption dans la région 720-800 nm, ainsi qu'une diminution de la bande interdite de 1,94 à 1,48 eV avec le dopage en chrome. Ce dernier point est crucial, car la réduction de la bande interdite a induit une amélioration significative des propriétés électrocatalytiques des matériaux. Cette avancée s'est traduite par une diminution du surpotentiel à une densité de courant de 10 mA cm^{-2} (η_{10}) avec l'augmentation du taux de dopage en chrome dans Fe_2O_3 . En conclusion, cette étude a permis de synthétiser avec succès de nouveaux oxydes mixtes Fe(III)-Cr(III) présentant des propriétés électrocatalytiques prometteuses pour la résolution des défis énergétiques actuels. L'incorporation de chrome dans l'oxyde de fer s'est avérée être une stratégie efficace pour moduler les propriétés électroniques et améliorer les performances électrocatalytiques de ce matériau.

Mots clés : Co-précipitation, succinate métallique, électrocatalyse, oxydes métalliques mixtes.

ABSTRACT

In this study, the potential of chromium-doped iron oxide as a material with enhanced electrocatalytic properties was explored. To achieve this, a series of metal succinates, precursors of the target materials, were synthesized and thermally decomposed. Two simple metal succinates, iron(III) succinate and chromium(III) succinate, as well as four mixed succinates, were prepared by a co-precipitation method in an alcoholic medium. The latter, with the general formula $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3)$, exhibited different chromium concentrations ($x = 0.04, 0.08, 0.11, \text{ and } 0.13$), thus allowing us to study the influence of doping on the final properties. To highlight the presence of these oxides in the decomposition products, the latter were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX). FTIR spectroscopy confirmed the presence of characteristic functional groups of metal succinates in the precursors, as well as metal–oxygen bonds in the oxides. XRD analysis revealed the formation of iron(III) oxide (Fe_2O_3), chromium(III) oxide (Cr_2O_3), and single-phase mixed Fe(III)–Cr(III) oxides ($\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$), thereby confirming the crystalline structure and purity of the obtained materials. Furthermore, SEM observations showed a decrease in the average particle size with increasing chromium content, suggesting an inhibitory effect on crystal growth due to the incorporation of chromium ions into the Fe_2O_3 lattice. EDX spectroscopy confirmed the chemical composition of the mixed oxides, revealing the presence of Fe, Cr, and O elements in expected proportions. The study of the optical properties by UV–Visible spectrophotometry revealed absorption in the 720–800 nm region, as well as a decrease in the band gap from 1.94 to 1.48 eV with chromium doping. This latter point is crucial, as the reduction in the band gap led to a significant improvement in the electrocatalytic properties of the materials. This advancement was reflected by a decrease in the overpotential at a current density of 10 mA cm^{-2} (η_{10}) with increasing chromium doping levels in Fe_2O_3 . In conclusion, this study successfully synthesized new mixed Fe(III)–Cr(III) oxides exhibiting promising electrocatalytic properties for addressing current energy challenges. The incorporation of chromium into iron oxide proved to be an effective strategy for tuning the electronic properties and enhancing the electrocatalytic performance of this material.

Keywords: Co-precipitation, metal succinate, electrocatalysis, mixed metal oxides.

INTRODUCTION GENERALE

L'épuisement progressif des ressources fossiles, couplé aux préoccupations environnementales grandissantes liées aux émissions de gaz à effet de serre, impose une transition urgente vers des sources d'énergie renouvelable et propre (Wang et Azam, 2024). L'hydrogène, en tant que vecteur énergétique, se positionne comme une alternative prometteuse (Veronica et al., 2020). Sa production par électrolyse de l'eau, alimentée par des énergies renouvelables, ouvre la voie à un cycle énergétique décarboné (Sun et al., 2022). Cependant, cette technologie est encore confrontée à des défis majeurs, notamment la surtension élevée associée à la réaction de réduction de l'eau (RRE) (Jiao et al., 2015). Pour surmonter cette barrière énergétique, les chercheurs s'intéressent de près aux électro catalyseurs. Ces matériaux permettent d'accélérer les réactions électrochimiques en abaissant l'énergie d'activation.

Les métaux nobles, tels que le platine et l'iridium, sont reconnus pour leur excellente activité catalytique pour la RRE (Li et Baek, 2020). Néanmoins, leur coût élevé et leur rareté limitent leur utilisation à grande échelle. C'est donc face à ces contraintes, que 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. Parmi eux, l'oxyde de fer (Fe_2O_3) se distingue par son faible coût et sa non-toxicité (Kwong et al., 2018 ; Garg et al., 2023 ; Maley et al., 2024). Cependant son efficacité en tant qu'électrocatalyseur est limitée, il est donc crucial d'améliorer ses performances catalytiques. Le dopage entre en jeu comme une technique largement utilisée pour ajuster les propriétés électroniques et structurales des matériaux. En incorporant des ions étrangers, tels que le chrome, dans la structure cristalline de l'oxyde de fer, il est possible de modifier sa conductivité électrique, sa densité d'états électroniques au niveau de Fermi et sa stabilité chimique (Lincheng et al., 2023 ; Aalim et al., 2023). De précédents travaux ont déjà démontré l'intérêt du dopage du Fe_2O_3 par le chrome pour améliorer ses propriétés catalytiques dans diverses réactions. Par exemple, des études ont montré que le chrome peut favoriser la formation de défauts dans la structure de l'oxyde de fer, augmentant ainsi la densité de sites actifs pour la réaction de réduction de l'eau. Cependant, la méthode de synthèse de ces matériaux est un paramètre crucial pour contrôler leurs propriétés. Parmi les différentes méthodes de préparation, la coprécipitation est largement utilisée en raison de sa simplicité, sa versatilité et la possibilité d'obtenir des particules nanométriques avec une bonne homogénéité de composition. 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 cette étude, nous présentons une synthèse détaillée de l'oxyde de fer dopé au chrome par coprécipitation, en

mettant l'accent sur l'influence de la proportion du dopant (ici le chrome) sur les propriétés structurales, morphologiques et électro-catalytiques du matériau préparé par coprécipitation en utilisant le succinate comme agent précipitant.

-Objectif de ce travail

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser les oxydes mixtes de fer (III) et chrome (III) à différentes proportions par la méthode de co-précipitation afin d'évaluer leurs différentes propriétés. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

Synthétiser par coprécipitation les précurseurs de succinates fer (III) et Cr (III) et les succinates mixtes fer (III)-Cr (III) comportant 4% ,8 %,11 %, et 13 % de Cr

Caractériser les précurseurs synthétisés

Caractériser les produits des précurseurs (oxydes) par les analyses IR, DRX, MEB, EDX

Evaluer les propriétés optiques et électrocatalytiques des oxydes métalliques obtenus

Ce mémoire sera présenté comme suit :

Une introduction générale,

Les chapitres I, II et III,

-Chapitre I (partie expérimentale) : présente les travaux pertinents d'autres auteurs sur le sujet et le contexte général du travail.

-Chapitre II (partie expérimentale) : présente le matériel, les réactifs utilisés ainsi que les procédures de synthèse et de caractérisation des composés synthétisés

-Chapitre III (résultat et discussion) : donne et présente la discussion des résultats obtenus lors de nos manipulations

Une conclusion générale et des perspectives,

Les références bibliographiques

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

I -1- Généralités sur les oxydes métalliques : oxyde de fer et oxyde de chrome

Les oxydes métalliques sont des composés chimiques résultant de la combinaison d'un métal avec de l'oxygène. Leurs propriétés physiques et chimiques sont très variées et dépendent de la nature du métal et de la structure cristalline de l'oxyde. Ils sont omniprésents dans notre environnement, tant dans la nature (minéraux) que dans les produits industriels (pigments, céramiques, électroniques). Leur utilisation est vaste, allant de la métallurgie à la catalyse en passant par l'électronique.

I-1-1- Oxyde de fer

a- Généralités

De numéro atomique $Z = 26$, le fer fait partie des éléments de transition. Sa Structure électronique est $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Il possède deux degrés d'oxydation stables, (+ II) et (+ III). En raison de sa configuration électronique, le fer(III) ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$) est plus stable que le fer(II) ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$). Après l'aluminium le fer est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre. On le trouve toujours sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes, plus au moins hydratés et plus au moins bien cristallisés.

Les oxydes de fer existent sous de nombreuses formes. La magnétite (Fe_3O_4), la Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont les formes les plus courantes.

- L'hématite

C'est le premier oxyde de fer découvert dans le sol, il est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques de température et de pression et il est la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer.

L'hématite peut également être synthétisée soit par la décomposition thermique de l'oxyhydroxyde de fer (FeOOH) à une température entre 500 et 600 °C, soit par l'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer (III) tel que le FeCl_3 en milieu acide ($\text{pH} = 1$ à 2) à une température supérieure à 100 °C.

- La maghémite

Elle est aussi présente dans le sol. Néanmoins, elle est métastable et peut se transformer en hématite par chauffage sous air à des températures très élevées (environ 600 °C). Elle est préparée par déshydratation d'un oxyhydroxyde de fer (III) ou par oxydation ménagée de l'oxyde de fer (Fe_3O_4).

- La magnétite

Également présente dans le sol, elle n'est pas stable thermodynamiquement sous une atmosphère d'oxygène. Elle possède le magnétisme le plus important parmi les autres oxydes

de fer. Sa préparation est faite par une oxydation partielle de la solution de fer(II) en présence de KNO_3 en milieu alcalin.

Les oxydes et les Oxyhydroxydes de fer les plus connus sont les suivants (Tableau I) :

Tableau I : Oxydes et Oxyhydroxydes de fer (Schwertmann et Cornell., 2000)

Oxyde/Oxyhydroxyde	Formule	Structure cristalline
Ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$	Amorphe
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rhomboédrique
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Tétraédrique
Magnétite	Fe_3O_4	Cubique
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Orthorhombique
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	Orthorhombique

Dans ce travail nous allons nous concentrer sur l'hématite qui est un matériau présentant un intérêt particulier pour sa durabilité et son faible coût de production. Il est utilisé depuis la préhistoire dans les peintures rupestres pour ces propriétés colorantes. Le mot « Hématite » vient du grec « Haimatites » lui-même dérivé de « Haima » signifiant « sang ». C'est une espèce minérale constituée d'oxyde de fer(III). Elle est la variété la plus stable dans les conditions normales de température et de pression et la Figure 1 propose une schématisation élémentaire de l'architecture fondamentale de ces composés.

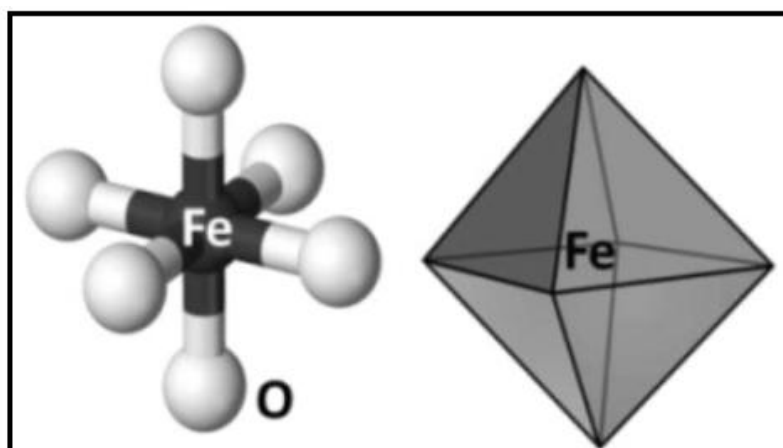


Figure 1: Représentation schématique de l'octaèdre $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ (Tiberg, 2016)

b- Méthodes de synthèse de l'oxyde de fer

De nombreuses techniques utilisées pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer avec leurs avantages et inconvénients sont présentés dans le Tableau II.

Tableau II : Principaux avantages et inconvénients des méthodes de synthèses

Techniques	Morphologie du produit	Avantages	Inconvénient	Références
Méthode sol-gel	Sphères, sphères irrégulières, les sphères poreuses et non poreuses ou les tiges	Rapport d'aspect, précisément de taille contrôlée, et Structure interne	Perméabilité élevée, faible Collage, faible usure ; Résistance	(Laurent et al., 2008)
Co-précipitation		Simple et efficace	Inapproprié pour la Synthèse d'une phase Stœchiométrique précise non contaminée	(Collier et Messersmith, 2011) ;(ElBayoumi et al., 2010)
Hydrothermale	Sphères irrégulières Allongées, compactes et de nombreuses formes	La taille et la forme des particules sont Facilement contrôlable	Haute pression et température de réaction	(Wu et al., 2009)

c- Propriétés de l'oxyde de fer

• Propriétés physico-chimiques

De couleur rouge, l'hématite est composée d'oxyde de fer III ; c'est un semiconducteur de type p et cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon (Al_2O_3) et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}C$. Ses paramètres de maille sont $a = b = 0,5038(2)$ nm et $c = 1,3772(12)$ nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène avec les cations Fe^{3+} qui occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O^{2-} comme le montre la Figure 2.

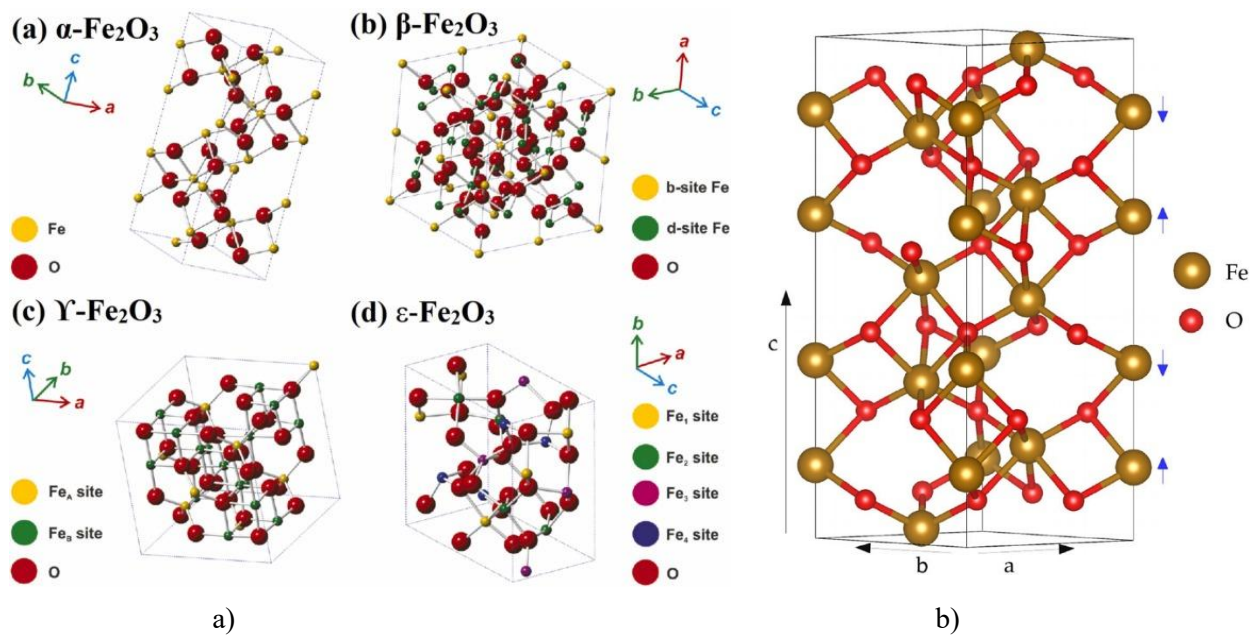


Figure 2: a) Structure cristalline des différents types d'oxyde de fer (III) ; b) cas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

En dépit de la structure cristalline équivalente à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'hématite est beaucoup plus réactive et efficace pour l'absorption de polluants. La recherche a montré que la différence provient de la surface spécifique de l'hématite (Zhang, et al., 2010).

L'analyse par diffraction du rayonnement synchrotron intense sur une surface hydratée de l'hématite par rapport à une surface hydratée de corindon révèle que la surface de l'hématite contient deux domaines, l'un est dominé par des oxygènes mono-coordonnés par les atomes Fe^{3+} très réactifs, tandis que l'autre est dominé par des oxygènes doublement coordonnés par Fe^{3+} qui est relativement non réactif.

• Propriétés électriques et optiques de l'hématite

L'appréhension des propriétés optiques d'absorption de l'hématite passe par celle de sa structure électronique.

La structure électronique des cations Fe^{3+} est $[\text{Ar}] 3d^5$. Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d ($3d_{x-y}$, $3d_{x-z}$, $3d_{y-z}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$) sont dégénérés.

Lorsque l'atome se trouve dans un environnement octaédrique, les six ligands O^{2-} créent un champ électrostatique entraînant la levée de dégénérescence des orbitales 3d. Les orbitales ($3d_{x-y}$, $3d_{x-z}$ et $3d_{y-z}$) sont dégénérées en un triplet de basse énergie t_{2g} et les orbitales ($3d_{x^2-y^2}$ et $3d_z^2$) sont dégénérées en un doublet de haute énergie e_g . Les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g sont eux même séparés en deux sous-niveaux α et β .

La structure électronique de O^{2-} est $[\text{He}] 2s^2 2p^6$, les orbitales 2p se situent à des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des orbitales 3d de Fe^{3+} . En effet, la structure de bandes de l'hématite a été décrite comme suit : la bande de conduction serait composée des orbitales 3d vides (t_{2g}^β et e_g^β) du fer, alors que la bande de valence serait composée des orbitales 3d remplies de fer (t_{2g}^α)³ et (e_g^α)³ et les orbitales 2p non-liantes de l'oxygène situées majoritairement à un niveau énergétique inférieure. Ce qui confère à cet oxyde plusieurs types de transitions. En conséquence, le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est composé de plusieurs bandes. Similairement aux oxydes de titane, le zinc et le cérium, les propriétés optiques de l'hématite dans l'UV et le visible sont fortement liées à la forme et la taille des particules (**Zhan, et al., 2007**).

L'hématite (Fe_2O_3) présente des propriétés électriques qui, bien que ne la classent pas comme un excellent conducteur à température ambiante, la rendent intéressante pour diverses applications technologiques spécifiques.

Nature semi-conductrice : À température ambiante, l'hématite se comporte comme un semi-conducteur ou un isolant avec une faible conductivité. La conduction électrique est principalement assurée par le mouvement des électrons. Sa conductivité est généralement faible, mais elle est fortement influencée par des facteurs tels que la température, la présence d'impuretés (dopage) et la structure cristalline (**Ling et al., 2011**).

Augmentation de la conductivité avec la température : Une caractéristique clé de l'hématite est que sa conductivité électrique augmente significativement avec l'élévation de la température. Cette transition de semi-conducteur à conducteur à des températures plus élevées ouvre des perspectives pour des applications dans des environnements thermiques spécifiques ou comme thermistances (résistances sensibles à la température) (**Jin et al., 2018**).

Effet photoélectrique : L'hématite est capable de générer un courant électrique lorsqu'elle est exposée à la lumière. Cet effet photoélectrique la rend potentiellement utile dans des dispositifs photovoltaïques (cellules solaires) et pour des applications de photocatalyse, où

la lumière excite les électrons et initie des réactions chimiques à la surface du matériau (Tamirat et *al.*, 2016).

Influence du dopage : L'introduction d'impuretés contrôlées (dopage) dans la structure cristalline de l'hématite permet de modifier et d'améliorer ses propriétés électriques. Par exemple, le dopage peut augmenter la conductivité, modifier le type de porteur de charge (de type n à type p dans certains cas) et améliorer l'efficacité de l'effet photoélectrique (Wang et *al.*, 2019).

d- Application de l'oxyde de fer

Les diverses propriétés des nanoparticules d'oxyde de fer (magnétiques, Electriques, optiques et réactivité) leur permettent une large gamme de domaines d'applications tels que le biomédical., le traitement des eaux, la catalyse, et capteurs de gaz, Les accumulateurs lithium-ion, la décoration et les produits cosmétiques.

Applications catalytiques

De nombreuses recherches portent sur l'utilisation de nanoparticules d'oxydes de fer (magnétite, maghémite et hématite) comme catalyseurs dans plusieurs réactions chimiques en raison de leur grande réactivité de surface. Ces nanoparticules sont utilisées dans la synthèse de l'ammoniac, la désulfuration du gaz naturel, ainsi que l'oxydation des alcools (Darezereshki et *al.*, 2012) ; (Schwertmann et *al.*, 2000).

Applications au traitement des eaux et l'environnement

Les nanoparticules de fer sont utilisées dans le domaine du traitement des eaux usées. Elles présentent un important potentiel d'adsorption et d'élimination des métaux lourds et de la matière organique, et un post de traitement facilité par une séparation liquide/solide aisée à l'aide d'un champ magnétique (Chen et *al.*, 2014).

Applications aux capteurs de gaz

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés de matériaux capables de réagir et de nous avertir de la présence d'une espèce gazeuse (telle que CO₂, N₂, CH₄). Ceci est lié à la modification des propriétés des matériaux telles que la conductivité électrique ou l'absorption spectroscopique. Les capteurs à base d'oxydes de fer (hématite et maghémite) sont largement utilisés dans ce domaine. En effet, la variation de la concentration d'un gaz présent dans le milieu ambiant induit une variation de sa conductivité électrique (Chirita et *al.*, 2009) ;

Applications décoratives

L'hématite et tous les autres oxydes de fer sont souvent utilisés dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramiques et de porcelaine, la couleur présentée par ces oxydes est due à leur phase cristalline (Chirita et *al.*, 2009) ; (Zeng et *al.*, 2012).

Applications optiques

L'efficacité antisolaire de crèmes contenant du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été indirectement étudiée par les deux chercheurs Hoang-Minh et al. (Suri et *al.*, 2002). En effet, les auteurs ont examiné les propriétés optiques de transmission dans l'UV de crèmes formulées, à partir de différents types d'argiles contenant de l'hématite. Cette étude a montré l'efficacité du $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en tant que composé actif dans les crèmes solaires.

Applications électrocatalytiques

L'hématite est principalement étudiée pour catalyser des réactions clés dans les dispositifs de conversion et de stockage d'énergie, ainsi que dans l'électrochimie environnementale :

Réaction d'évolution de l'oxygène (REO) : C'est une réaction cruciale dans l'électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène vert et dans les batteries métal-air. L'hématite pure présente une activité REO limitée en raison de sa faible conductivité électrique, de sa cinétique lente et du surpotentiel élevé requis (Zhang et *al.*, 2020).

Réaction de réduction de l'oxygène (RRO) : Importante pour les piles à combustible. L'hématite est moins étudiée pour l'RRO que pour l'REO, et son activité est généralement inférieure à celle des catalyseurs à base de platine (Wei et *al.*, 2018).

Réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) : Bien que moins fréquente, l'hématite peut également être explorée pour catalyser la production d'hydrogène, en particulier dans des conditions spécifiques de pH (Kment et *al.*, 2017).

Réaction de Réduction du dioxyde de carbone (RRCO₂) : L'hématite et ses dérivés sont étudiés pour la conversion électrochimique du CO₂ en carburants et produits chimiques de valeur ajoutée, contribuant ainsi à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. (Jiang et *al.*, 2020)

Oxydation de polluants organiques : L'hématite peut agir comme électrocatalyseur pour la dégradation électrochimique de contaminants organiques présents dans l'eau (Garcia-Segura & Brillas, 2017).

I-1-2-Oxyde de chrome

a - Généralités

Le chrome, élément chimique de symbole Cr, forme une famille d'oxydes aux propriétés intéressantes et à des applications variées. Ces composés résultent de la combinaison du chrome avec l'oxygène, et leur structure varie en fonction du degré d'oxydation du chrome.

Les principaux oxydes de chrome sont :

Oxyde de chrome (III) (Cr_2O_3) : C'est l'oxyde de chrome le plus courant et le plus stable. Il présente une structure cristalline en corindon, similaire à celle du rubis et du saphir. Sa couleur verte intense en fait un pigment très utilisé dans les peintures, les encres et le verre. Il est également utilisé comme abrasif et catalyseur (**Hadher et al., 2018**).

Oxyde de chrome (VI) (CrO_3) : Cet oxyde est un solide rouge foncé, très oxydant et hygroscopique. Il est utilisé dans la préparation d'autres composés du chrome, comme les chromates et les dichromates. Il est également utilisé comme agent oxydant en synthèse organique (**Ogawa et al., 2011**).

Dioxyde de chrome (CrO_2) : Cet oxyde possède des propriétés magnétiques intéressantes et est utilisé dans la fabrication de bandes magnétiques.

Oxyde de chrome (II) (CrO) : Cet oxyde est moins stable que les autres et se rencontre moins fréquemment. (**Ogawa et al., 2011**)

b -Méthodes de synthèse de l'oxyde de chrome

Plusieurs méthodes ont été mises au point pour synthétiser les NP de Cr_2O_3 sont présentés dans le Tableau III. Chacune ayant ses propres avantages et limites.

Tableau III : Principaux avantages et inconvénients des méthodes de synthèses

Méthode	Description	Avantages	Inconvénients	Références
Sol-gel	Formation d'un gel à partir d'une solution colloïdale. Le gel est ensuite séché et calciné pour obtenir l'oxyde.	Haute pureté, contrôle précis de la composition, morphologie variable.	Processus long, risque de fissuration lors du séchage.	(Hadher et al., 2018)
	Précipitation de l'hydroxyde de chrome à partir d'une solution de sel de chrome. L'hydroxyde est ensuite calciné pour obtenir l'oxyde.	Méthode simple et peu coûteuse.	Difficulté à contrôler la taille et la morphologie des particules.	
Précipitation	Milieu aqueux à haute température et pression.	Particules de uniforme et bien cristallisées.	Nécessite un équipement spécifique.	(Lee et al., 2006)
Hydrothermale				(Ogawa et al., 2011)

c -Propriétés de l'oxyde de chrome

L'oxyde de chrome (III), également connu sous le nom de chromie, Cr_2O_3 , est également un matériau important en termes d'applications industrielles. C'est l'un des oxydes de métaux de transition les plus durs ayant une phase très stable, résultant de la décomposition thermique de CrO_2 . En fonction de la pression partielle d' O_2 pendant le traitement thermique, Cr_2O_3 est un semi-conducteur de type p ou n. Du point de vue du comportement magnétique, Cr_2O_3 est antiferromagnétique avec une température de Néel (TN) de 307 K. Cependant, le caractère antiferromagnétique peut être modifié en ferromagnétisme faible et même en superparamagnétisme lorsque des nanoparticules de chrome sont considérées (Pedro, 2008).

Le Cr_2O_3 a une structure cristalline rhomboédrique ou hexagonale (Figure 3), étant isostructurale à la saphir (structure de type corindon). En ce qui concerne les propriétés mécaniques de Cr_2O_3 , les caractéristiques distinguées sont sa haute résistance à l'usure et son

faible coefficient de frottement. De plus, il est possible de préparer des films minces de 200 nm avec une bonne adhérence et une dureté élevée de 36 GPa. Il a également un coefficient d'absorption solaire élevé et une faible émissivité thermique.

La caractérisation de la couche de surface de Cr_2O_3 sur des films de CrO_2 a révélé que la dernière pourrait polariser la première. En raison de ces propriétés, la structure $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_2$ peut être utile dans des applications nécessitant des propriétés de magnéto-transport.

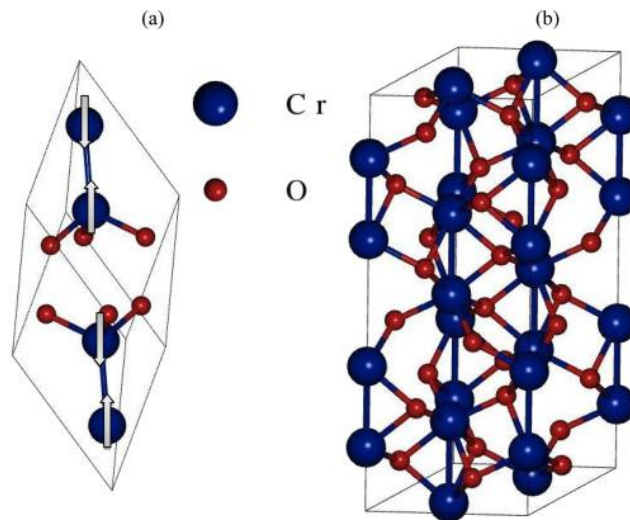


Figure 3: Structure cristalline de l'oxyde de chrome (III)

Le Tableau IV présente quelques propriétés chimiques et structurales de Cr_2O_3

Tableau IV : Propriétés structurales et chimique de Cr_2O_3 (Pedro, 2008)

Structure	Données
Couleur	Vert
Groupe d'espace	R3-C
Type de réseau	Rhomboédrique
Masse volumique, (g.cm^{-3})	5.231
Chimique	
Etat d'oxydation du Cr	+3
Séparation du champ ligandais (eV)	2.3
(eV)	3.0
Solubilité	Bases fortes

d -Applications de l'oxyde de chrome (Zhenzhao et al., 2016)

Pigment

De nombreuses utilisations nouvelles du Cr_2O_3 apparaissent au fil du temps. Certaines utilisations majeures, telles que les pigments, les revêtements et les catalyseurs, ont rapidement augmenté. Aujourd'hui, il est principalement utilisé dans les peintures, les plastiques, le caoutchouc, les céramiques et les encres. Naturellement, le pigment Cr_2O_3 possède une propriété importante, à savoir la performance de la couleur. Mais la couleur unique du pigment Cr_2O_3 a limité la généralisation de ses applications (Ogawa et al., 2011)

Matériaux de résistance à l'usure et à la corrosion

L'oxyde de chrome (Cr_2O_3) a fait l'objet d'une étude approfondie en raison des besoins industriels croissants et généralisés. Le chrome (Cr_2O_3) peut être utilisé comme matériau de résistance à l'usure et à la corrosion en raison de ses bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion. Diverses méthodes ont été utilisées pour synthétiser des revêtements et des films de Cr_2O_3 qui ont la propriété de résister à l'usure et à la corrosion.

Catalyseur

Les nanoparticules de Cr_2O_3 peuvent être utilisées comme photocatalyseur pour la dégradation de polluants organiques sous irradiation lumineuse. De plus, elles peuvent catalyser diverses réactions de conversion de gaz, telles que :

L'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO_2), une réaction importante pour la purification de l'air et les pots catalytiques automobiles.

La réaction de déplacement eau-gaz (Water-Gas Shift, WGS : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), cruciale pour la production d'hydrogène pur dans les piles à combustible et les procédés industriels.

La décomposition des oxydes d'azote (NO_x), un enjeu environnemental majeur. En ce qui concerne la **capacité de sorption**, les nanoparticules de Cr_2O_3 peuvent être utilisées pour l'adsorption de certains gaz, comme mentionné précédemment pour le stockage d'hydrogène.

Matériaux de stockage de l'hydrogène

Marek et al. (2011) ont étudié l'adsorption d'hydrogène sur des nanotubes d'oxyde de chrome(III) (Cr_2O_3) synthétisés par une méthode hydrothermale. Leurs résultats ont montré que ces nanotubes présentaient une capacité d'adsorption d'hydrogène significative à basse température (77 K). Ils ont attribué cette performance à la grande surface spécifique et à la structure poreuse des nanotubes, qui offraient de nombreux sites d'adsorption pour les

molécules d'hydrogène. De plus, les interactions entre l'hydrogène et les sites de surface de l'oxyde de chrome ont été jugées favorables à l'adsorption. Cependant, la capacité de stockage à température ambiante restait relativement faible, soulignant la nécessité d'optimiser les propriétés du matériau pour des applications pratiques.

Yaohui et al. (2024) ont synthétisé de l'oxyde de chrome(III) mésoporeux avec une structure ordonnée et une surface spécifique élevée. Leurs expériences d'adsorption d'hydrogène ont révélé une capacité de stockage prometteuse à 77 K et une rétention d'hydrogène notable même à des températures plus élevées par rapport à l'oxyde de chrome non poreux. Les chercheurs ont suggéré que la taille uniforme des pores mésoporeux facilitait la diffusion de l'hydrogène et augmentait le nombre de sites d'adsorption accessibles. Les résultats ont indiqué que l'architecture mésoporeuse jouait un rôle crucial dans l'amélioration des performances de stockage d'hydrogène de l'oxyde de chrome.

Jiang et al. (2024) ont exploré l'effet du **dopage** de l'oxyde de chrome(III) avec des métaux de transition (comme le nickel et le cobalt) sur sa capacité de stockage d'hydrogène. Leurs résultats ont montré que l'incorporation de ces dopants pouvait améliorer considérablement la capacité d'adsorption d'hydrogène, en particulier à des pressions modérées. Ils ont attribué cette amélioration à la modification de la structure électronique de l'oxyde de chrome par les dopants, ce qui renforçait les interactions entre la surface du matériau et les molécules d'hydrogène. L'étude a suggéré que le dopage était une stratégie efficace pour optimiser les propriétés de stockage d'hydrogène des matériaux à base d'oxyde de chrome.

Capteurs de gaz

Les matériaux sensibles jouent un rôle important dans la production et la vie. Les questions de pollution de l'environnement ont toujours été un sujet d'actualité. La pollution de l'environnement a entraîné de nombreuses émissions de gaz nocifs. Des matériaux sensibles sont nécessaires.

I-2-L'oxyde de fer dopé au chrome

I-2-1- Généralités

Différents éléments chimiques peuvent être utilisés pour doper les nanoparticules de l'hématite. En fonction de l'élément utilisé, certaines propriétés physiques de l'hématite peuvent être modifiées, telles que les propriétés optiques et les propriétés électriques. Il existe différents types de dopage d'une part, l'élément de dopage peut substituer un ion Fe^{3+} dans la maille de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dans ce cas les paramètres de maille de la phase Cristalline sont modifiés dans la mesure où l'élément remplaçant a un rayon ionique plus faible ou plus élevé que

l'élément initialement présent. D'autre part, le substituant peut s'insérer au niveau d'un site interstitiel lacunaire de la structure. Ce mécanisme d'insertion peut également modifier les paramètres de mailles.

I-2-2- Méthodes de synthèse de l'oxyde de fer dopé au chrome

Plusieurs méthodes ont été mises au point pour synthétiser les NP d'oxyde de fer dopé au chrome. Le Tableau V ci-dessous présente quelques-unes. Chacune ayant ses propres avantages et limites.

Tableau V : Principaux avantages et inconvénients des méthodes de synthèses

Méthode de synthèse	Morphologie des particules	Avantages	Inconvénients	Références
Méthode sol-gel	Particules de petite taille, forme contrôlée	Bonne homogénéité, contrôle précis de la composition	Procédé long, coût élevé	(Sun et al., 2004)
Co-précipitation	Particules de taille variable, forme souvent sphérique	Simple, rapide	Difficulté à contrôler la taille et la distribution des particules	(Zhang et al., 2007)
Méthode hydrothermale	Particules de petite taille, forme contrôlée	Bonne cristallinité, contrôle précis de la morphologie	Nécessite un équipement spécifique (autoclave)	(Lee et al., 2002)

I-2-3- Propriétés de l'oxyde de fer dopé au chrome

L'oxyde de fer dopé au chrome est un matériau dont les propriétés peuvent être significativement modifiées par l'incorporation d'ions chrome dans sa structure cristalline et dépendent fortement de la nature de l'oxyde de fer (hématite Fe_2O_3 , magnétite Fe_3O_4 , etc.), du pourcentage de chrome dopant et des conditions de synthèse. Cependant, on peut généralement observer les effets suivants :

Propriétés Magnétiques :

Le dopage au chrome peut influencer les propriétés magnétiques de l'oxyde de fer. Par exemple, la chromite de fer(II) (FeCr_2O_4) est un oxyde mixte de chrome(III) et de fer(II) avec une structure spinelle cubique, qui présente des propriétés magnétiques intéressantes. Le dioxyde de chrome (CrO_2) est ferromagnétique et utilisé dans les supports magnétiques.

Propriétés Électriques et Semi-conductrices :

L'ajout de Cr_2O_3 à certains matériaux semi-conducteurs (comme les céramiques) peut améliorer leur conductivité électrique. Le dopage peut créer des défauts dans le réseau cristallin, ce qui modifie la bande d'énergie et peut influencer la conductivité par électrons ou par trous.

Propriétés Optiques :

Le chrome est bien connu pour ses propriétés colorantes. L'oxyde de chrome(III) (Cr_2O_3) est un pigment vert stable. Le dopage de l'oxyde d'aluminium avec du chrome donne le rubis, connu pour sa couleur rouge intense et ses propriétés optiques uniques utilisées dans les lasers. Bien que ce soit pour l'oxyde d'aluminium, cela illustre l'impact du chrome sur les propriétés optiques des oxydes.

Pour l'oxyde de fer, le dopage au chrome peut altérer l'absorption et la réflectance de la lumière, influençant ainsi sa couleur et ses applications dans les pigments.

Propriétés Catalytiques :

Les oxydes mixtes de fer et de chrome peuvent présenter des propriétés catalytiques spécifiques en raison de la présence de plusieurs états d'oxydation et de la synergie entre les deux métaux. Le chrome peut modifier l'acidité et la basicité de surface du catalyseur, ce qui est essentiel pour de nombreuses réactions chimiques. Par exemple, la chromite de fer(II) est utilisée comme catalyseur dans la synthèse de l'hydrogène (H_2) à partir de la réaction entre le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau.

I-2-4- Applications de l'oxyde de fer dopé au chrome

Les diverses propriétés de l'oxyde de fer dopé au chrome leur permettent une large gamme de domaines d'applications à savoir :

Matériaux Magnétiques et de Stockage de Données :

Dans l'enregistrement magnétique, notamment pour les bandes magnétiques, où des particules aciculaires de dioxyde de chrome (parfois modifiées avec d'autres éléments comme le fer ou le rhodium) sont utilisées pour leurs propriétés ferromagnétiques.

Le contrôle des propriétés magnétiques permet le développement de matériaux pour les disques durs ou d'autres dispositifs de stockage (Sugimoto, 2010).

Catalyseurs :

Utilisé dans diverses réactions chimiques, notamment dans la pétrochimie et la production d'hydrogène. Les catalyseurs à base d'oxydes de fer et de chrome sont étudiés pour l'oxydation sélective de composés organiques (**Rodríguez et al., 2015**).

Pigments et Colorants :

En raison de la capacité du chrome à modifier la couleur, ces matériaux peuvent être utilisés comme pigments pour les peintures, les céramiques et les matériaux de construction. L'oxyde de chrome est lui-même un pigment vert largement utilisé (**Buxbaum & Pfaff, 2005**).

Capteurs :

Les propriétés semi-conductrices et la sensibilité à l'environnement gazeux peuvent les rendre utiles pour le développement de capteurs de gaz (**Kapse et al., 2009**).

Applications Optiques :

Potentiellement dans des applications optiques spécifiques où une absorption ou une émission de lumière contrôlée est requise, bien que le rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) soit l'exemple le plus courant de cette application pour le chrome dopant (**Kück, 2001**).

I-3-Généralités sur les succinates

Les matériaux hybrides cristallins contenant à la fois des composants organiques et inorganiques sont devenus un domaine de recherche fascinant tant du point de vue des applications que de la physique fondamentale. Dans ce sens un certain nombre de nouveaux types de matériaux de charpente organométallique ont été synthétisés pour explorer plus d'applications. Les succinates métalliques sont des complexes (chélates) formés à partir d'une réaction entre les ions métalliques et l'ion succinate ou ion butanedioate de formule $((\text{CH}_2)_2(\text{COO}^-)_2)$. Ils sont obtenus par fixation de l'ion métallique sur le ligand succinate. L'acide succinique ou acide butanedioïque ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$) est un diacide carboxylique aliphatique possédant deux protons labiles qui sont facilement arrachés en milieu basique pour donner l'ion succinate. Ce dernier porte des fonctions chimiques qui lui permettent de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Ce qui lui confère une stéréochimie flexible et un mode de liaison variable avec des ions métalliques (**Mathew, 2008**). Les types de liaison des succinates avec les métaux sont illustrés sur la Figure 4.

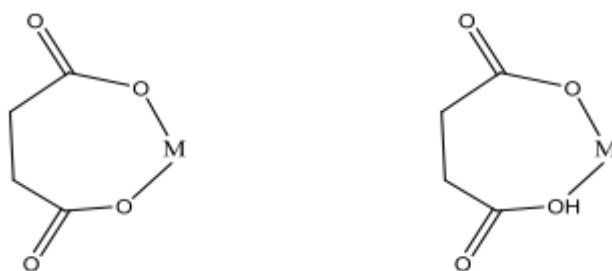


Figure 4: Structure et types de liaison des succinates avec les métaux (Mathew, 2008)

Les succinates métalliques sont énormément utilisés dans l'industrie agro-alimentaire et l'industrie pharmaceutique. Également comme précurseurs dans la synthèse des polymères tels que les polyéthers et les polyesters. En plus des applications pratiques, les systèmes de succinate présentent une large gamme de comportements magnétiques (Clivage *et al.*, 1998 ; Clivage *et al.*, 1999).

Les succinates métalliques, composés issus de la réaction entre des ions métalliques et des anions succinates, jouent un rôle crucial dans la synthèse de divers matériaux, notamment les oxydes métalliques. Ces composés, obtenus par des réactions de métathèse, constituent des intermédiaires de choix dans les procédés agrochimiques et pharmaceutiques (Jianguo *et al.*, 2007). Les carboxylates de fer, une famille de composés dont les succinates font partie, sont particulièrement étudiés pour la synthèse de nanoparticules de fer et d'oxyde de fer via des procédés de décomposition thermique. Ces méthodes exploitent la nature organique de ces composés pour contrôler la morphologie et les propriétés des matériaux finaux.

Les techniques de synthèse des succinates métalliques sont variées et incluent la sol-gel, la co-précipitation et la microémulsion. Une méthode simple consiste à faire réagir un acide carboxylique, comme l'acide succinique, avec un sel métallique approprié. Par exemple, la réaction d'un carbonate métallique avec une solution d'acide succinique permet d'obtenir le succinate métallique correspondant.

Sobel *et al.* (2008) ; Zheng *et al.* (2001) ont ainsi synthétisé du succinate de zinc en utilisant respectivement de l'hydroxycarbonate de zinc et du carbonate de zinc basique. Dans notre étude, nous nous inspirons de ces travaux pour préparer du succinate de fer et des succinates métalliques mixtes en milieu alcoolique.

La méthode de co-précipitation, privilégiée par Ganguly *et al.* (2008) et d'autres chercheurs Zhang *et al.* (2005) ; Sharma *et al.* (2014), offre une voie flexible pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde métallique mixte. Elle permet de contrôler finement la taille et la morphologie des particules, tout en simplifiant les procédés de synthèse.

En conclusion, les succinates métalliques, en tant que précurseurs polyvalents, ouvrent des perspectives intéressantes dans la synthèse de matériaux avancés. Leur préparation par des méthodes simples et efficaces, comme la co-précipitation, en fait des candidats de choix pour l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés contrôlées.

I-4- Co-précipitation

Une voie de synthèse vers les matériaux nanostructures. C'est une technique de chimie douce largement employée pour élaborer des poudres inorganiques à l'échelle nanométrique et ultrafine à partir de solutions. Ce procédé consiste à provoquer la précipitation simultanée de plusieurs cations métalliques en solution, en utilisant un agent précipitant approprié (souvent un ligand). Le précipité ainsi formé est ensuite décomposé thermiquement pour obtenir le matériau final. Comparée aux méthodes conventionnelles de synthèse à l'état solide, la co-précipitation offre l'avantage de produire des matériaux constitués de grains (cristallites) de taille nettement inférieure, et ce, à des températures généralement plus basses ($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) et dans des temps de réaction plus courts. La nature de l'agent précipitant, la structure du précurseur (qui peut varier d'un simple mélange physique à un polymère de coordination), ainsi que les conditions de décomposition thermique (température, durée) sont autant de paramètres clés qui influent sur les propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques du matériau final.

Cette méthode présente de nombreux atouts : simplicité, faible coût, grande versatilité et possibilité de contrôler de manière précise la stœchiométrie du matériau cible. Elle est ainsi particulièrement adaptée à la synthèse d'oxydes métalliques mixtes à des températures relativement basses et à pression atmosphérique. Cependant, la co-précipitation n'est pas exempte de difficultés. Il est notamment complexe de déterminer les conditions optimales permettant la co-précipitation simultanée de tous les cations métalliques désirés, et de limiter l'agglomération des particules lors de la décomposition thermique.

La co-précipitation implique généralement l'utilisation de plusieurs cations métalliques et d'un agent précipitant tel que l'hydrogénocarbonate d'ammonium l'AHC (NH_4HCO_3), l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) ou le carbonate de sodium (Na_2CO_3). L'AHC est particulièrement apprécié pour sa capacité à limiter l'agglomération des particules par rapport à d'autres agents précipitants par exemple l'hydroxyde d'ammonium **Li et al. (2000)** ou l'urée **Li et al. (2004)**. La méthode par co-précipitation peut être réalisée :

- **Voie directe** : l'agent précipitant est ajouté à la solution contenant les cations métalliques.

- **Voie inverse** : la solution de cations métalliques est ajoutée à la solution d'agent précipitant.

Différents oxydes métalliques mixtes ont été synthétisés par cette méthode, parmi lesquels on peut citer : $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ le mixte oxyde de zinc-cobalt **Varudkar et al. (2022)**, CuO-ZnO , oxyde mixte de cuivre et de zinc **Ngamcharussrivichai (2008)**, ZnO dopé au cuivre **Mukhtar et al. (2012)**, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ **Gulshan et Okada (2013)** et $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

I-5-Propriétés optiques

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.

L'indice de réfraction complexe

Lorsqu'un rayon de lumière passe d'un matériau à un autre il change de direction, l'indice de réfraction est le facteur permettant de mesurer ce changement d'un milieu à un autre suivant les lois de Snell-Descartes, qui mettent en jeu le rapport des indices de réfractions.

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 (Eg).

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 **Hafdallah (2017)** qui se traduit par : $(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$. 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 ($A_b = \alpha lc$) : 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.

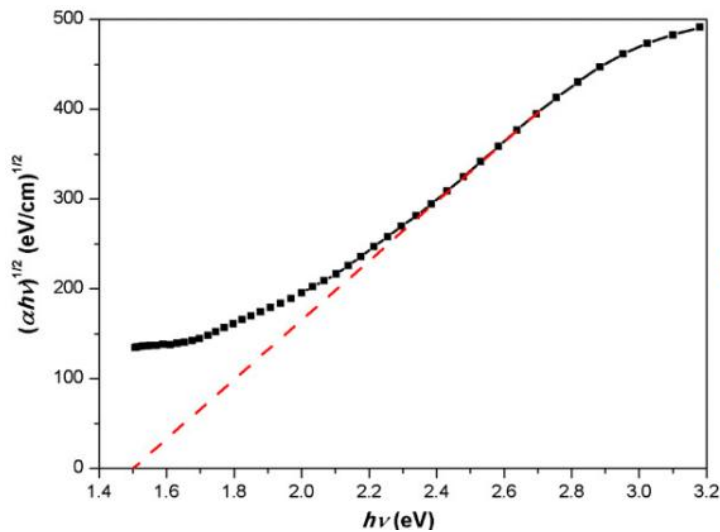


Figure 5: Schéma du diagramme de Tauc

I-6-Propriétés électrocatalytiques

L'électrocatalyse est un domaine de la chimie qui combine l'électrochimie et la catalyse. Elle concerne l'accélération de réactions chimiques se produisant à des électrodes grâce à l'utilisation de catalyseurs. Les réactions électrochimiques impliquent le transfert d'électrons entre une électrode et une espèce chimique. Elles se produisent à l'interface entre un conducteur électronique (l'électrode) et un conducteur ionique (l'électrolyte). En électrocatalyse, le catalyseur est déposé sur l'électrode, où il interagit avec les espèces chimiques et les électrons pour accélérer la réaction électrochimique.

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 (2019)**.

Le processus de dégagement d'hydrogène cathodique implique deux transferts électroniques, et les voies ont été proposées comme suit : **Lei (2020)**.

Mécanisme de Volmer-Heyrovsky

Ce mécanisme implique les étapes suivantes :

Réaction de Volmer (1) :

$\text{H}^+ + \text{e}^- + * \rightarrow \text{H}^*$ (Adsorption d'un proton et d'un électron sur un site actif (*) de l'électrocatalyseur)

Réaction de Heyrovsky (2) :

$\text{H}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + *$ (Désorption électrochimique d'un atome d'hydrogène adsorbé avec un proton et un électron pour former une molécule de H_2)

Mécanisme de Volmer-Tafel

Ce mécanisme implique les étapes suivantes :

Réaction de Volmer (3) :

$\text{H}^+ + \text{e}^- + * \rightarrow \text{H}^*$ (Adsorption d'un proton et d'un électron sur un site actif (*) de l'électrocatalyseur)

Réaction de Tafel (4) :

$2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + 2*$ (Recombinaison de deux atomes d'hydrogène adsorbés pour former une molécule de H_2)

Dans des conditions standard, le potentiel d'évolution de H_2 est nul. Cependant, dans les processus réduction pratique, il existe des barrières cinétiques dues à l'énergie d'activation requise pour la réaction **Zhu (2020)**. À l'heure actuelle, les électrocatalyseurs les plus efficaces pour cette réaction 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) de HER. Le surpotentiel est considéré comme un paramètre crucial pour évaluer l'efficacité des catalyseurs de séparation de l'eau, car un surpotentiel élevé induit un faible rendement de conversion d'énergie. Généralement, le surpotentiel requis pour atteindre une densité de courant de 10 mA/cm^2 sert de référence standard pour comparer les performances des catalyseurs **Luo et al. (2014)**. Pour les électrodes avec des charges de catalyseur importantes, les potentiels nécessaires pour atteindre des densités de

courant plus élevées, telles que 50 et 100 mA/cm², sont également des critères pertinents pour évaluer leur potentiel dans des applications pratiques. Cependant, l'évaluation complète des propriétés électrocatalytiques ne se limite pas au seul surpotentiel. D'autres paramètres essentiels fournissent des informations complémentaires sur la cinétique et la durabilité de la réaction catalysée. Parmi ceux-ci, on retrouve :

La pente de Tafel : Elle renseigne sur le mécanisme réactionnel et la vitesse de l'étape limitante de la réaction électrochimique. Une faible pente de Tafel indique une cinétique de réaction plus favorable.

La stabilité : Évaluée généralement par **chronopotentiométrie** (maintien d'un courant constant et suivi de l'évolution du potentiel en fonction du temps) ou par **chronoampérométrie** (maintien d'un potentiel constant et suivi de l'évolution du courant), elle permet de déterminer la durabilité et la résistance du catalyseur à la désactivation pendant le fonctionnement prolongé.

La résistance au transfert de charge (R_{ct}) : Déterminée par **spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)**, elle quantifie la difficulté du transfert des électrons à l'interface électrode-électrolyte. Une faible résistance au transfert de charge est indicative d'une cinétique de réaction rapide.

L'activité intrinsèque : Normalisée par la surface électrochimiquement active (ECSA) du catalyseur, elle permet de comparer l'efficacité réelle des sites actifs indépendamment de la quantité de matériau utilisé.

faradique : Pour les réactions de production spécifiques (comme l'hydrogène ou l'oxygène), elle mesure le pourcentage du courant électrique utilisé pour la réaction d'intérêt par rapport aux réactions secondaires indésirables.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Introduction

La démarche adoptée dans ce chapitre est la suivante : 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.

II-1-Réactifs et matériels

II-1-1-Réactifs

Au cours de ce travail, un certain nombre de réactifs ont été utilisés et sont présentés dans le Tableau VI.

Tableau VI: Les réactifs

Réactifs	Formules chimiques	Pureté (%)	Fabricant
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	95	ANALAR
Acide succinique	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	98,8	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de lithium monohydrate	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	98,5	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de fer (III) anhydre	FeCl_3	99	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de chrome (III) hexahydrate	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	MERCK

II-1-2- Matériels

Les manipulations ont été réalisées en utilisant quelques éléments de la verrerie et quelques appareils 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 « AREX DIGITAL PRO Heating Magnetic stirrer » ;

Un dispositif de filtration simple et un dispositif de filtration sous vide avec pompe aspirante ;

Une étuve pour séchage de marque « HOT AIR OVEN ORDER CODE : LI-LE-101 », dont la température de fonctionnement est comprise entre 0 °C et 200 °C ;

Un spectrophotomètre UV-Visible de marque *JASCO* 75

Un potentiostat de marque CORREST CS310M

II-2- Synthèse des précurseurs : succinates simples et mixtes de fer et chrome

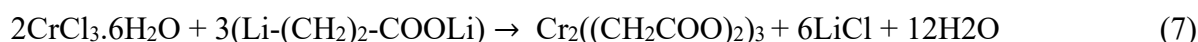
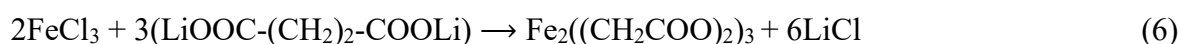
Il était question ici de faire la synthèse du fer(III) succinate, du chrome(III) succinate et des mixtes de fer (III)- Cr (III) succinates avec 4% ; 8% ; 11% et 13% de Cr (pourcentage métallique). La synthèse a été faite de façon directe en faisant réagir l'hydroxyde de lithium avec l'acide succinique dans l'éthanol suivant une réaction acido-basique ; puis le chlorure de métal a été ajouté à la solution précédemment obtenue pour former le succinate métallique.

Synthèse des succinates simples

Les solutions de succinate de lithium ont été préparées par action d'une solution alcoolique d'acide succinique avec celle de l'hydroxyde de lithium monohydrate. L'équation 5 rend compte de la préparation :



Dans la suite la solution préparée peut réagir avec une solution alcoolique de chlorure métallique afin d'obtenir les succinates de métaux (fer et chrome) selon les équations 6 et 7:



Les équations 5 et 6 représentent la synthèse du fer (III) succinate tandis que les équations 5 et 7 sont celles de la synthèse du Cr(III) succinate.

Synthèse du fer (III) succinate (M = 459.79 g/mol) : 0,5 g (1,09 mmol)

- Peser une masse $m_1=0,273$ g (**6,51 mmol**) d'hydroxyde de lithium et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) ;
- Peser une masse $m_2= 0,385$ g (**3,26 mmol**) d'acide succinique et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) puis ajouter à la solution précédente ;
- Peser une masse $m_3=0,353$ g (**2,17 mmol**) de chlorure de fer (III) anhydre et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) puis l'introduire par portion dans la solution de succinate de lithium obtenu précédemment et laisser sous agitation pendant 1h30 min à la température ambiante ;
- Le précipité rouge obtenu est filtré et lavé avec de l'éthanol puis séché à l'étuve pendant 1 h à 78 °C.

On obtient donc 0,497 g (1,08 mmol) de Succinate de fer soit un rendement de 99,4 %.

Synthèse du chrome (III) succinate (M = 451,98g/mol) : 0,5 g (1,10 mmol)

- Peser une masse $m_1=0,277$ g (**6,60 mmol**) d'hydroxyde de lithium et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) ;

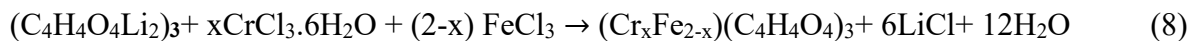
- Peser une masse $m_2 = 0,390$ g (**3,30 mmol**) d'acide succinique et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 ml) puis ajouter à la solution précédente ;
- Peser une masse $m_3 = 0,350$ g (**2,20 mmol**) de chlorure de chrome (III) hexa hydraté l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) puis l'introduire par portion dans la solution succinate de lithium obtenu précédemment et laisser sous agitation pendant 1h30 min à la température ambiante ;
- Le précipité bleu sombre obtenu est filtré et lavé avec de l'éthanol puis sécher à l'étuve pendant 1 h à 80 °C.

On obtient donc 0,468 g (**1,03 mmol**) de chrome (III) Succinate soit un rendement de 93,6 %.

Synthèse des succinates mixtes

La solution de lithium succinate a été préparée par action d'une solution alcoolique d'hydroxyde de lithium avec celle de l'acide succinique ; cette préparation est décrite par l'équation 5.

La solution ainsi obtenue peut réagir avec des solutions de chlorure de fer (III) anhydre et de chlorure de chrome (III) hexa hydraté les proportions attendues (tel que x étant le nombre d'atome de Cr attendu) afin d'obtenir le succinates mixte Fe-Cr selon la réaction suivante :



Synthèse de $(\text{Cr}_{0,05}\text{Fe}_{1,95})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3$ ($M = 459,507$ g/mol) $x = 4\%$; **0,75g (1,63 mmol)**

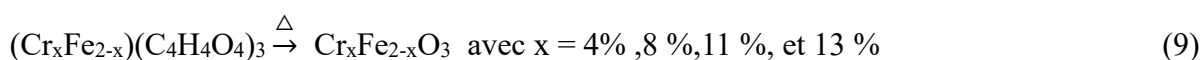
- Peser une masse $m_1 = 0,410$ g (**9,84 mmol**) d'hydroxyde de lithium et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) ;
- Peser une masse $m_2 = 0,58$ g (**4,92 mmol**) d'acide succinique et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) puis ajouter à la solution précédente ;
- Peser une masse $m_3 = 0,516$ g (**3,18 mmol**) de Chlorure de fer (III) anhydre et l'introduire dans un bécher contenant de l'éthanol (20 mL) ;
- Peser 0,013 g (**0,08 mmol**) de Chlorure de chrome (III) hexa hydraté et l'introduire par portion dans la solution d'acétate de manganèse et laisser sous agitation jusqu'à dissolution totale ;
- Ajouter la solution ainsi obtenue par portion dans la solution de succinate de lithium et laisser l'ensemble sous agitation pendant 1h30 min ;
- Le précipité rouge marron obtenu a été filtré et lavé avec de l'éthanol puis séché pendant 1 h à 80 °C.

Il s'agit de même pour la synthèse des précurseurs mixtes avec les proportions de chrome ($x = 4\%, 8\%, 11\%$, et 13%).

Le dispositif de synthèse utilisé pour l'ensemble de ces synthèses est présenté à l'Annexe 1.

II-3- Synthèse des oxydes métalliques

Les oxydes ont été obtenus par la décomposition thermique dans un four cylindrique autour de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}/\text{min}$ sous air (Annexe 2) des succinates métalliques préalablement synthétisés suivant l'équation générale (9).



II-4- Méthode de Caractérisation des produits de décomposition

II-4-1-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques. Elle renseigne sur les différents groupements fonctionnels présents dans le composé analysé. Les spectres infrarouges des matériaux synthétisés ont été enregistrés par un spectrophotomètre à Réflexion Totale Atténuée (ATR) 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} . Les résultats sont présentés au chapitre III.

II-4-2- Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible donne des renseignements sur la nature des liaisons présentes et sur la concentration en espèces absorbantes présentes dans l'échantillon. Elle permet ici de mesurer les bandes interdites des matériaux afin d'évaluer l'évolution des propriétés optiques. Les spectres d'absorption dans l'UV-Visible ont été obtenus dans le laboratoire d'analyse chimique de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque JASCO 750 pouvant faire l'analyse des poudres. Les résultats sont présentés au chapitre III (Annexe 3).

II-4-3- 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-4-4- Analyse par 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 (EDS) d'Oxford. Cette analyse a été utilisée pour déterminer la morphologie, estimer la taille des particules et avoir une idée sur la stoechiométrie des oxydes préparés. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Chapitre 3.

II-4-5- Test électrocatalytique ou galvanopotentiometrie

Les propriétés électrocatalytiques pour la réaction d'évolution d'hydrogène (REH) ont été évaluées à l'aide d'un potentiostat de marque CORRTEST CS310M, comprenant une électrode de référence Ag/AgCl, une contre-électrode en carbone et une électrode de travail en carbone vitreux modifiée par les matériaux synthétisés (Annexe 4). 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 voltampérométriques ont été obtenues 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, afin de permettre une comparaison directe avec d'autres études. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Chapitre III.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre, il sera question de présenter les différents résultats obtenus, les analyser et les interpréter. Il s'agira tout d'abord de présenter l'aspect physique des précurseurs et ensuite de présenter, analyser et discuter les résultats ceux des oxydes métalliques synthétisés

III-1- Aspect physique des succinates métalliques synthétisés

Les photographies des différents succinates métalliques synthétisés sont présentées par les images de la Photo 1.



Photo 1: Aspect physique des succinates métalliques synthétisés : a) FeSuc ; b) CrSuc; c) FeCrSuc- 1 (4 %) ; d) FeCrSuc-2 (8 %) ; e) FeCrSuc-3 (11 %) ; f) FeCrSuc-4 (13 %)

L'examen visuel des succinates métalliques synthétisés (Photo 1) révèle des différences chromatiques notables, offrant un aperçu précieux de leur composition et de leur structure électronique.

Le fer(III) succinate (FeSuc) (Photo 1a) se présente sous la forme d'une poudre d'un rouge caractéristique, une coloration vraisemblablement attribuable à la présence de l'ion Fe^{3+} (configuration électronique d^5), susceptible de subir des transitions électroniques de type d-d.

En revanche, le chrome(III) succinate (CrSuc) (Photo 1b) arbore une couleur bleu sombre, caractéristique de l'ion Cr^{3+} . Cette coloration serait due aux transitions d-d des ions chrome(III), mais dans ce cas, l'absorption de la lumière se produit dans une région différente du spectre visible, donnant lieu à la couleur bleue observée.

Les quatre composés restants (Photo 1c ; 5d ; 5e ; et 5f), les succinates mixtes de fer-chrome, présentent une couleur rouge qui s'atténue progressivement avec l'augmentation de la proportion de chrome. Le chrome, agissant comme dopant à des concentrations de 4 % ; 8 % ; 11 % et 13 % par rapport au fer, semble moduler la couleur du matériau. Cette décoloration progressive serait due à une influence croissante du chrome sur les propriétés électroniques et optiques des succinates mixtes.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces variations chromatiques. Tout d'abord, la couleur des succinates métalliques en général pourrait être attribuée aux transitions d-d des ions métalliques Fe^{3+} et Cr^{3+} . Ces transitions, qui dépendent de l'environnement chimique des ions, peuvent influencer l'absorption et la réflexion de la lumière, donnant lieu aux différentes couleurs observées.

En particulier, la similitude de la couleur des succinates mixtes avec celle du succinate de fer (III) pourrait indiquer un simple mélange homogène de succinate de fer et de succinate de chrome. Cependant, cette observation ne permet pas d'exclure la formation d'un nouveau produit, dans lequel les ions chromes et fer interagiraient. Une substitution des ions fer par des ions chrome dans le réseau cristallin pourrait conduire à la formation de succinates de Fe-Cr, modifiant ainsi les propriétés électroniques et optiques du matériau, et par conséquent sa couleur.

III-2- Caractérisation des précurseurs

III-2-1- Analyse par spectroscopie IR a Transformé de Fourier (IRTF) des précurseurs

La superposition des spectres IRTF des succinates simples de fer et de chrome et des succinates mixtes Fe-Cr synthétisés est présentée dans la Figure 6.

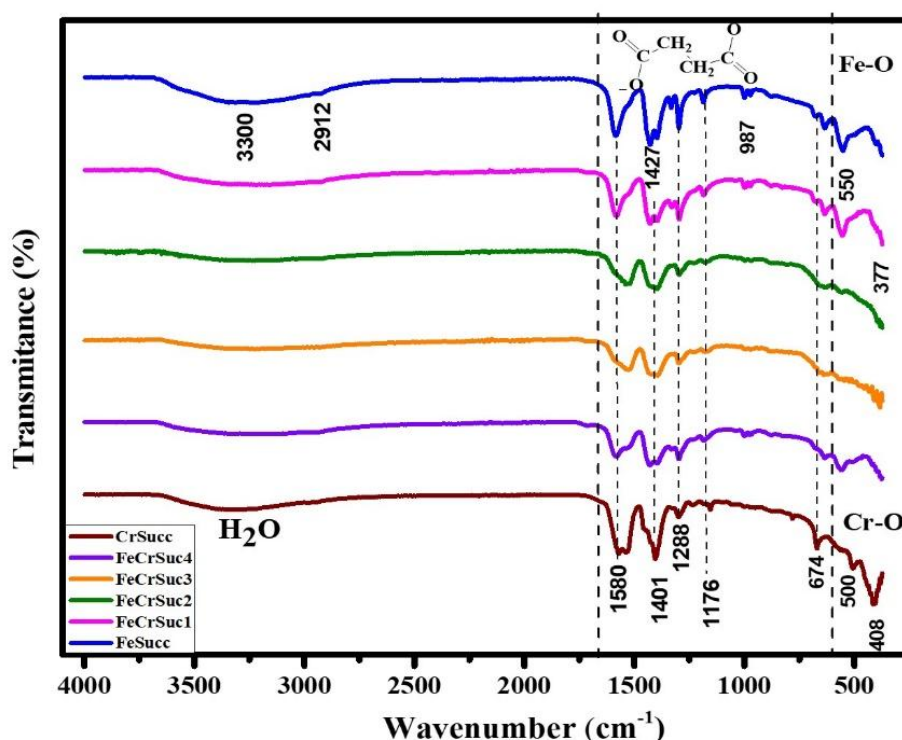


Figure 6: Spectres IR des précurseurs

Tous les spectres présentent une large bande d'élongation O-H entre 3400 et 3200 cm^{-1} due aux molécules d'eau. Les vibrations d'élongation C-H des groupes méthylène sont observées à 3033 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH})$) et 2912 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH})$). Pour le succinate de fer (III) (FeSucc), les ions COO^- présentent une forte vibration d'élongation asymétrique ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) à 1580 cm^{-1} et une vibration d'élongation symétrique faible ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) à 1427 cm^{-1} . Dans le succinate de chrome (CrSucc), ces bandes sont observées à 1580 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) et 1401 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$). La différence entre les fréquences d'élongation asymétrique et symétrique ($\Delta\nu$) fournit des informations sur le mode de coordination du groupe carboxylate à l'ion métallique. Une valeur $\Delta\nu$ plus élevée suggère un mode de coordination bidentate, où le groupe carboxylate se lie à l'ion métallique par l'intermédiaire des deux atomes d'oxygène. Pour FeSucc et CrSucc, les valeurs de $\Delta\nu$ de 153 cm^{-1} et 179 cm^{-1} , respectivement, indiquent une coordination bidentate de chaque groupe carboxylate aux ions Fe (III) et Cr (III). Les échantillons de FeSucc dopés au Cr présentent des spectres IR similaires à ceux de FeSucc non dopé, suggérant un environnement de coordination similaire pour les groupes carboxylate. L'absence de bandes d'absorption attribuables aux liaisons Cr-O indique que les ions Cr sont probablement incorporés dans le réseau cristallin de FeSucc plutôt que de former des phases Cr-O distinctes. Les bandes à environ 1288 cm^{-1} et 1176 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-C, respectivement (Lontio et al., 2023). Les bandes autour de 987 cm^{-1} et 674 cm^{-1} sont attribuées au mode de déformation O-H et au mode de

balancement H_2O , respectivement. Les vibrations à 550 cm^{-1} et 377 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Fe-O. Les spectres IR confirment la formation réussie de précurseurs métalliques à base de succinate avec une coordination bidentate des groupes carboxylate aux ions métalliques. Les échantillons dopés au Cr présentent des environnements de coordination similaires, suggérant que les ions Cr sont probablement incorporés dans le réseau cristallin de FeSucc

III-2-2- Analyse UV-Visible

Le spectre ultraviolet-visible enregistré sur les précurseurs obtenus après synthèse est présenté à la Figure 7.

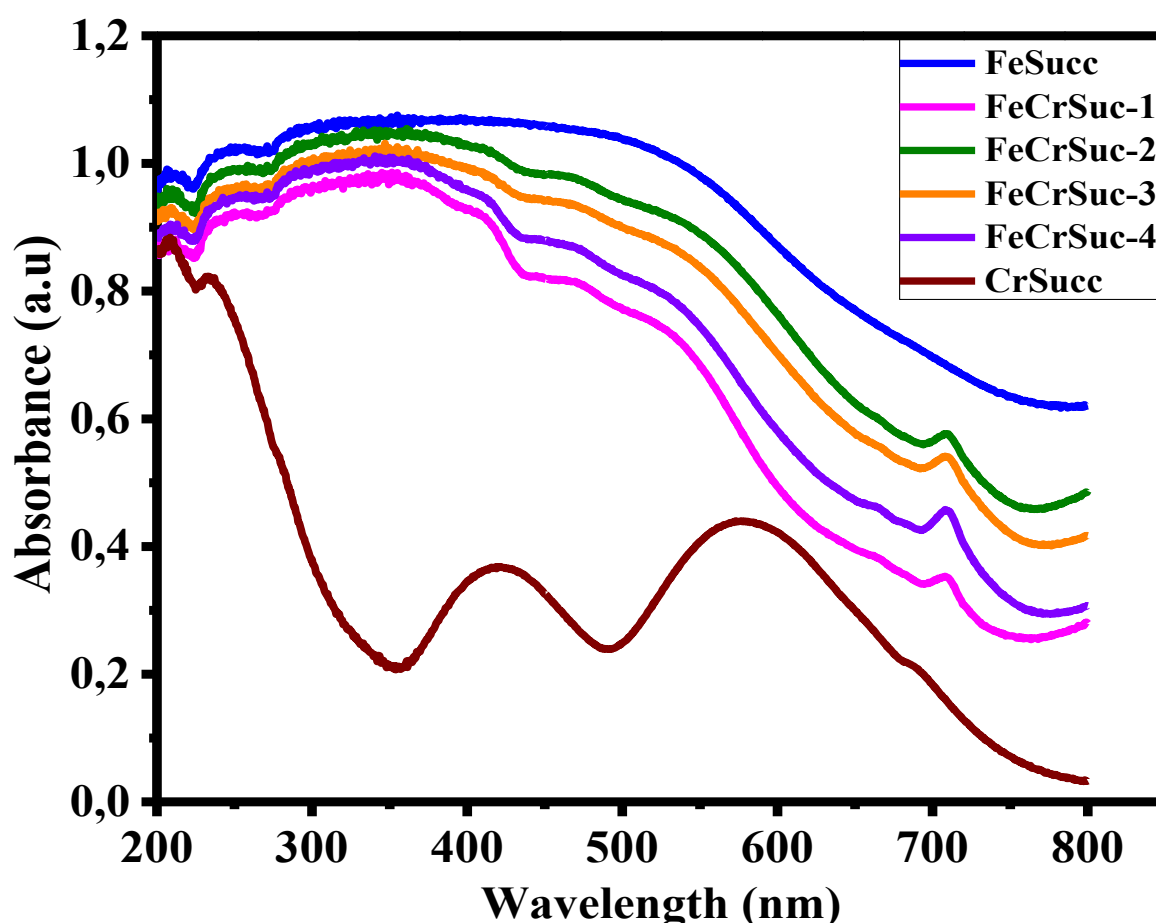


Figure 7: Spectre UV-Vis des précurseurs succinates simples et mixtes

Le spectre UV-visible du FeSucc présente une bande d'absorption intense dans la région visible, centrée autour de 500 nm. Cette bande serait attribuable au transfert de charge ligand-métal (TCLM) impliquant le ligand succinate et l'ion Fe^{3+} . Le spectre CrSucc présente des bandes d'absorption à environ 420 nm, 579 nm. Ces bandes expliquent la coloration observée pour ce matériau car seraient probablement dues à des transitions d-d au sein de l'ion Cr^{3+} . Les spectres des succinates mixtes (FeCrSucc-1, FeCrSucc-2, FeCrSucc-3, FeCrSucc-4) présentent des

caractéristiques d'absorption qui résultent de la combinaison de celles observées pour FeSucc et CrSucc. Ils exhibent des bandes d'absorption à la fois dans les régions UV et visible. Les bandes à 225 et 270 nm sont probablement attribuées à des transitions $\pi \rightarrow \pi$ au sein du ligand succinate. La bande à 709 nm pourrait être attribuée à une transition d-d (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$) au sein de l'ion Cr^{3+} dans les composés mixtes contenant le chrome (Kenfack *et al.*, 2014). Ce comportement d'absorption reflète la présence de Cr au sein de la structure de FeSucc. Les spectres UV-Vis des succinates mixtes Fe-Cr indiquent que l'incorporation de Cr^{3+} dans la structure de FeSucc entraînerait l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les régions UV et visible. Ceci suggère que la structure électronique des composés mixtes diffère de celle des composés FeSucc et CrSucc individuels. La présence d'ions Cr^{3+} au sein de la structure de FeSucc perturberait probablement la structure électronique des ions Fe^{3+} et des ligands succinates, conduisant aux modifications observées dans les spectres d'absorption.

III-3- Décomposition thermique des succinates métalliques dans le four.

Après traitement thermique (calcination) autour de 650 °C, les matériaux obtenus sont en images contenus dans la Photo 2.

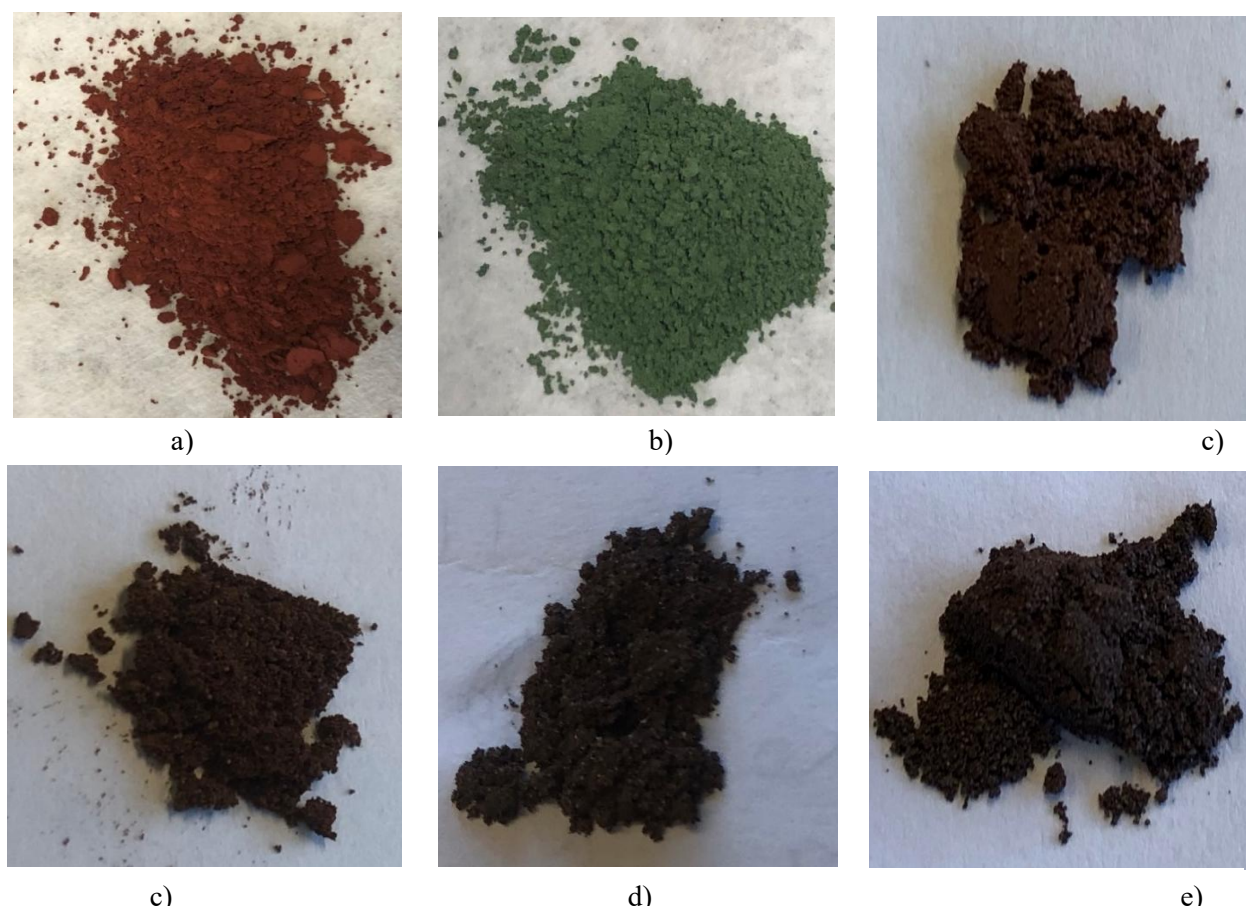


Photo 2: Aspect physique des produits de décomposition des succinates métalliques : a) Fe_2O_3 ; b) Cr_2O_3 ; c) FeCrO-1 (4 %) ; d) FeCrO-2 (8 %) ; e) FeCrO-3 (11 %) ; f) FeCrO-4 (13 %)

L'examen des produits de décomposition thermique révèle des nuances chromatiques significatives. La Photo 2a illustre le produit de décomposition du succinate de fer(III), présentant une coloration rouge caractéristique de l'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3). En revanche, le produit de décomposition du succinate de chrome(III) (Photo 2b) arbore une teinte verte, typique de l'oxyde de chrome(III) (Cr_2O_3).

Les résidus de décomposition des succinates mixtes présentent une coloration marronne, tendant vers un rouge sombre, dont l'intensité s'accroît avec la proportion de chrome. Cette observation suggère la formation d'un nouveau composé, distinct des oxydes de fer et de chrome purs. Cette nouvelle phase, caractérisée par sa couleur marronne, témoignerait du caractère mixte du produit résultant de la décomposition des succinates mixtes.

L'hypothèse d'une substitution progressive des atomes de fer par des atomes de chrome dans le réseau de l'oxyde de fer, conduisant à la formation d'une solution solide, pourrait expliquer cette observation. Les subtiles différences de couleur observées entre les poudres obtenues par décomposition des précurseurs mixtes, notamment l'intensification de l'aspect sombre, pourraient être attribuées à des transitions d-d distinctes des ions chrome(III) et fer(III). Des analyses de caractérisation approfondies seront nécessaires pour confirmer la formation effective des oxydes de fer et de chrome, ainsi que l'insertion contrôlée des atomes de chrome dans la structure de l'oxyde de fer par la méthode de co-précipitation. Ces analyses permettront de déterminer la composition et la structure précise du nouveau composé observé, et de mieux comprendre les mécanismes à l'œuvre lors de la décomposition thermique des succinates mixtes.

III-3-1- Caractérisation des produits de décomposition

III-3-1-1 Analyse par spectroscopie IR à Transformé de Fourier (IRTF) des produits de décomposition des précurseurs

Les figures suivantes présentent les spectres IRTF des produits de décomposition thermique de nos précurseurs.

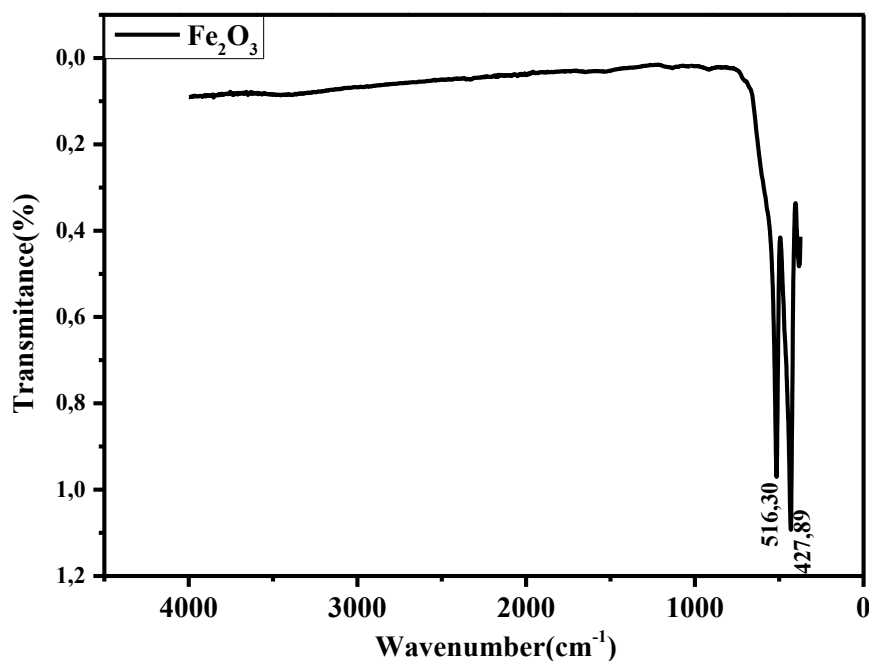


Figure 8: Spectre IR des produits de décomposition des succinates de fer à 650 °C

La Figure 8 montre qu'à la suite du processus de calcination, les bandes dans les régions de 1000 à 3400 cm^{-1} ont été perdues, ceci en raison de la disparition de la partie organique et des molécules d'eau de précurseur d'oxyde. Le spectre IR du produit de décomposition du fer succinate présente deux bandes l'une à 516,30 et l'autre à 427,89 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la vibration dans le réseau rhomboédrique de l'hématite. (Abdelmadjid et al., 2017). Ce résultat nous permet de dire en partie que le produit obtenu est l'oxyde de fer Fe_2O_3 .

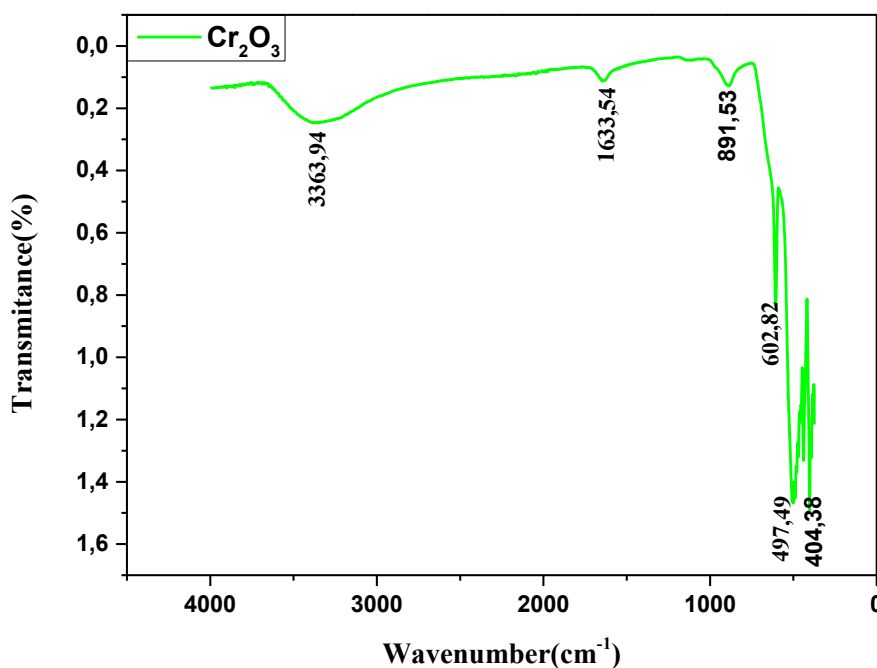


Figure 9: Spectre IR du produit de décomposition du chrome succinate à 650°C

Les pics étroits observés à 602 cm^{-1} ont été attribués aux vibrations d'élongation symétriques (O–Cr–O), témoignant de la présence d'atomes d'oxygène et de chrome dans la structure des nanoparticules. Un pic large et faible à 3363 cm^{-1} et 1633 cm^{-1} est attribué aux molécules d'eau adsorbées et aux groupes hydroxyles présents à la surface des échantillons. Ces pics suggèrent que le Cr_2O_3 présente une structure cristalline, car ils indiquent la présence de liaisons chimiques fortes. Une bande à 891 cm^{-1} est caractéristique des vibrations Cr–O–Cr. Les pics à 404 cm^{-1} et 497 cm^{-1} sont attribués respectivement à la fréquence de liaison Cr–O et aux lacunes d'oxygène dans les nanoparticules de Cr_2O_3 (Bhagyashri et al., 2019).

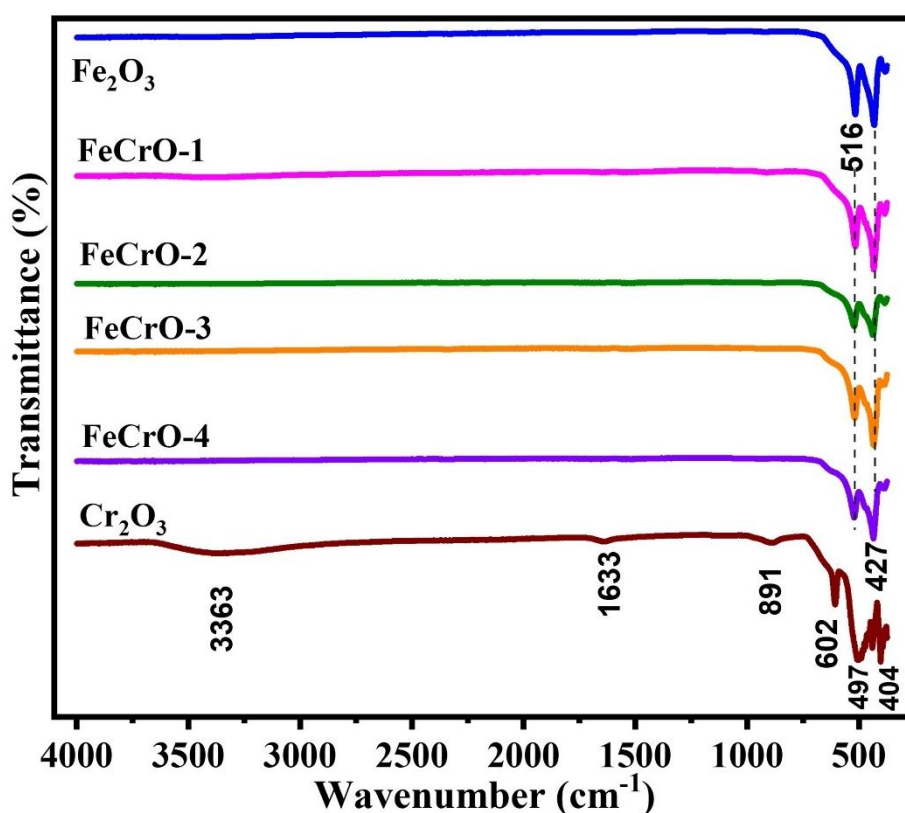


Figure 10: Spectre IR des produits de décomposition des succinates métalliques à 650 °C

La Figure 10 montre qu'à la suite du processus de calcination, les bandes dans les régions de 1000 à 4000 cm^{-1} ont été perdues, ceci en raison de la disparition de la partie organique et des molécules d'eau des précurseurs d'oxydes. Ce pendant les produits de décompositions des succinates mixtes de fer-chrome présentent uniquement deux bandes l'une à $516,30$ et l'autre à $427,89\text{ cm}^{-1}$ identiques à celles observés dans le produit de décomposition du fer succinate (FeSuc). Ceci montrerait que le chrome se serait inséré parfaitement dans la

maille de fer permettant de penser à la formation d'une seule phase d'oxyde de fer dopé au chrome. Ceci pourra être examiné par la DRX.

III-3-1-2- Analyse par DRX

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Les précurseurs synthétisés ont été décomposés dans un four cylindrique sous air à 650 °C pendant 1h et les produits obtenus ont été analysés par DRX afin de déterminer la nature et le nombre des différentes phases qui se sont formées. Les Figures 11 et 12 sont les diffractogrammes des produits de décomposition thermique du fer et chrome succinate.

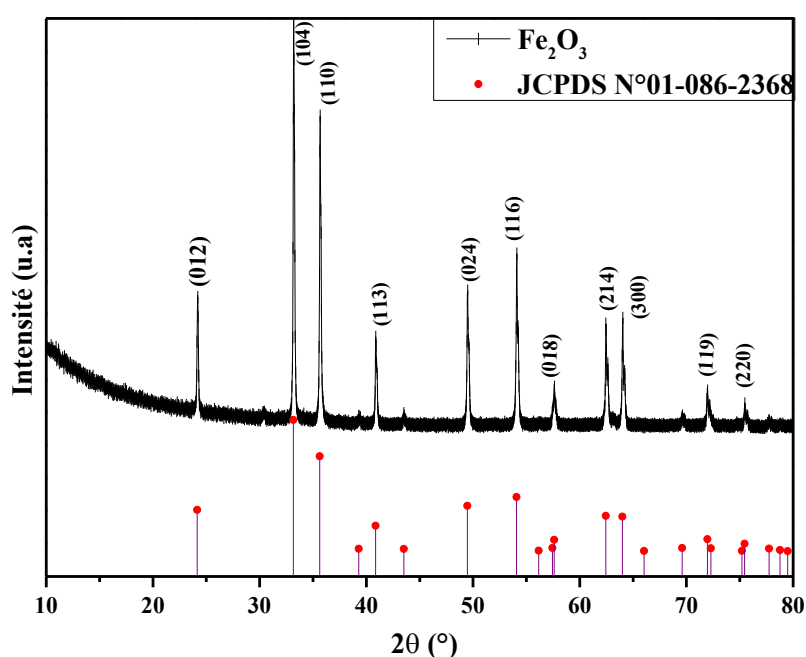


Figure 11 : Diffractogramme du produit de décomposition du fer succinate

La Figure 11 présente les principales raies de diffractions retrouvées dans le produit de décomposition du fer succinate (FeSuc). Les pics observés dans ce diffractogramme correspondent respectivement de la gauche vers la droite aux plans suivants : (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300), (119), (220) dont les angles (2θ) correspondant sont respectivement : 24,22 ; 33,15 ; 35,63 ; 40,76 ; 49,51 ; 53,88 ; 57,50 ; 62,45 ; 63,96 ; 71,95 ; 75,38. Comme le montre les travaux antérieurs (**Pal et Sharon, 2000**). Les résultats obtenus, permettent d'indexer toutes les raies sur la base de paramètres d'une maille rhomboédrique de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de groupe d'espace R3C (JCPDS N°01-086-2368).

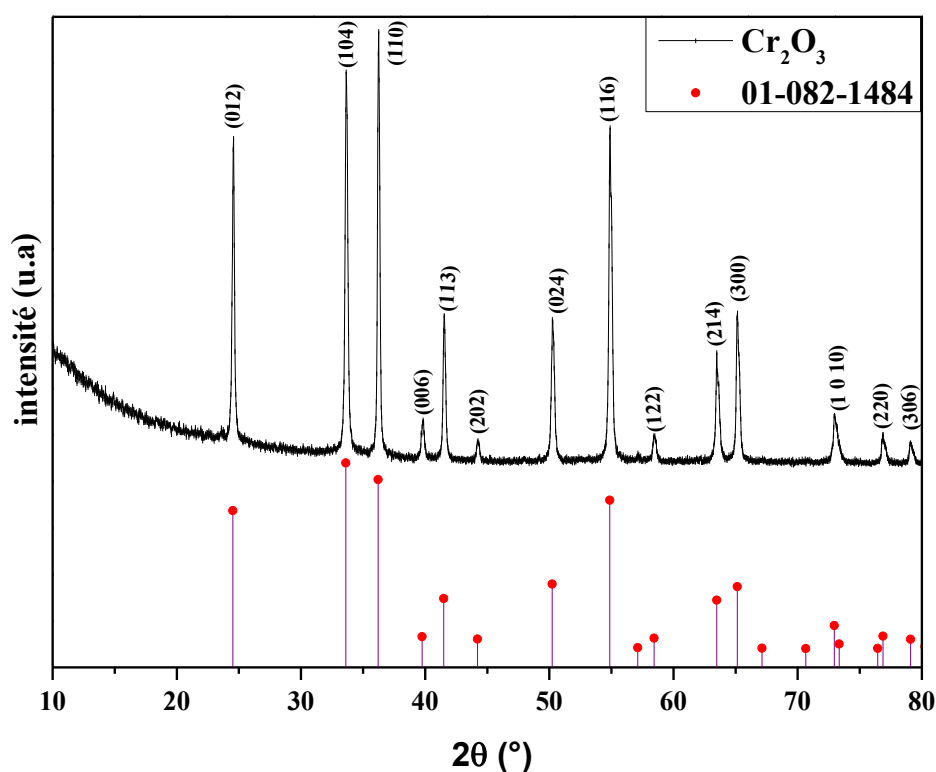


Figure 12: Diffractogramme du produit de décomposition du chrome succinate

La Figure 12 présente les principales raies de diffractions retrouvées dans le produit de décomposition du fer succinate (CrSuc). Comme le montrent les travaux antérieurs (**Zhenzhao Pei et al., 2016**) les pics observés dans ce diffractogramme correspondent respectivement de la gauche vers la droite aux plans suivants : (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (122), (214), (300), (1 0 10), (220), (306) dont les angles (2θ) correspondant sont respectivement : 24,69 ; 33,52 ; 36,16 ; 39,71 ; 41,47 ; 44,22 ; 50,21 ; 55,05 ; 58,67 ; 63,61 ; 65,27 ; 72,90 ; 76,79 ; 79,67. Les résultats obtenus, permettent d'indexer toutes les raies sur la base de paramètres d'une maille de structure hexagonale ce qui est en accord avec les données JCPDS N°01-082-1484 (**Vinod et al., 2023**).

La Figure 13 présente la superposition des diffractogrammes des produits de décomposition des succinates métalliques simples et mixtes

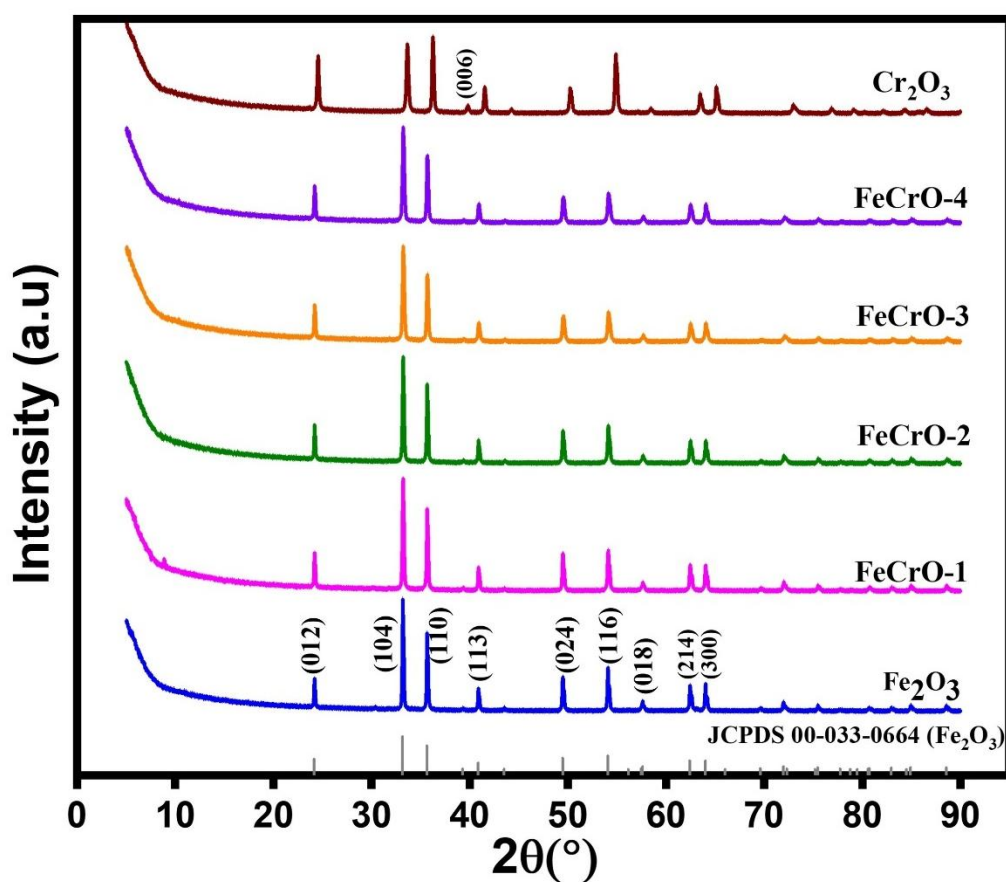


Figure 13: Superposition des diffractogrammes des produits de décomposition des succinates métalliques simples et mixtes

La superposition des diffractogrammes de tous les résidus de décomposition montre que ces derniers sont des oxydes cristallins et présentent tous les pics caractéristiques de l'oxyde fer à l'exception bien sûr de Cr_2O_3 , produit de décomposition du chrome succinate. La superposition parfaite des diffractogrammes des oxydes métalliques mixtes contenant des différentes proportions de chrome avec celui de l'oxyde de fer montre que les oxydes mixtes formés adoptent la structure parent rhomboédrique de l'oxyde fer. L'absence dans le diffractogramme des oxydes mixtes de fer-chrome des pics caractéristiques de l'oxyde de chrome traduirait la substitution parfaite de certains atomes de fer par ceux de chromes dans la structure cristalline de fer oxyde.

On observe un décalage minimal des positions des principaux pics de diffraction (104) et (110) vers les valeurs supérieures de l'angle 2θ ce qui traduirait une diminution de la maille cristalline avec l'augmentation en pourcentage de chrome dans les mixtes oxydes (Figure 14). Ce déplacement serait imputable à la substitution des ions Fe^{3+} de plus grand rayon ionique

(0,74 Å) par des ions Cr^{4+} de rayon ionique plus petit (0,69 Å) lorsque la teneur en Cr augmente. Cette substitution a induit une contraction du réseau cristallin de la structure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conduisant à une augmentation des contraintes et à un ralentissement de la croissance cristalline (Bouhjar *et al.*, 2020).

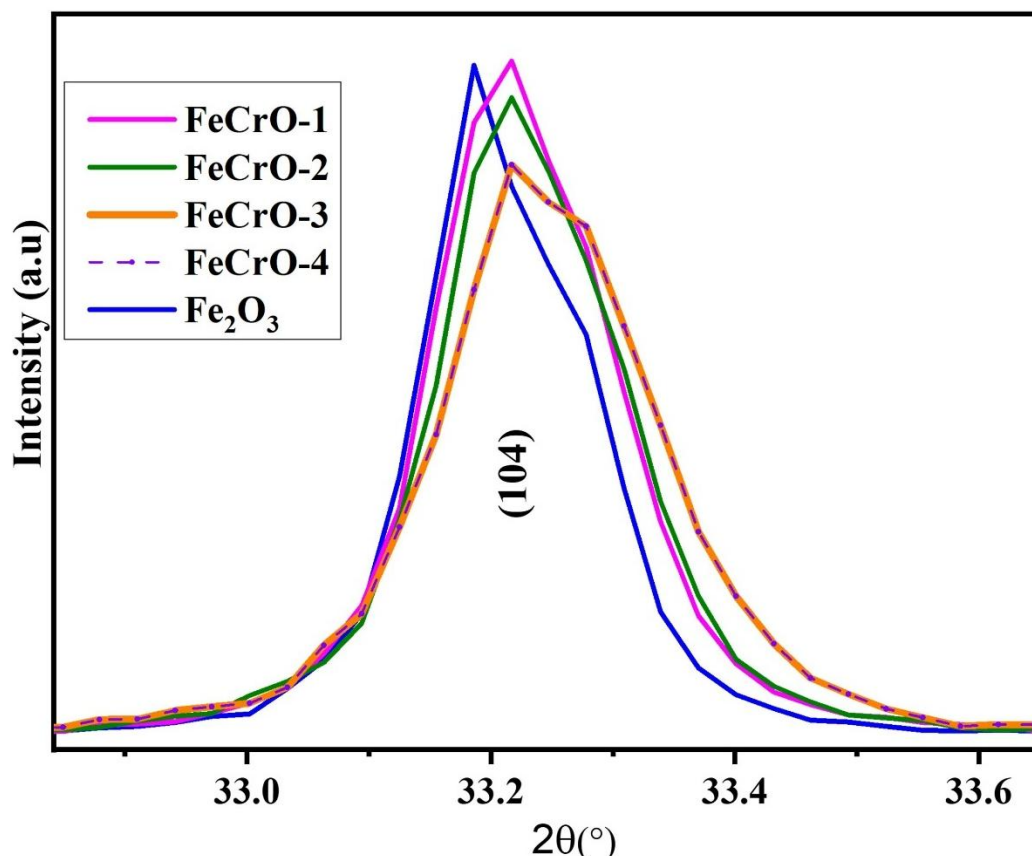


Figure 14: Décalage des pics vers de grandes valeurs de l'angle 2θ thêtas

III-3-1-3- Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) et par rayons X à Dispersion d'Energie (EDX).

Les spectres EDX obtenues sont présentées à la Figure 15, elles démontrent sans équivoque la présence des éléments chrome (Cr), oxygène (O) et fer (Fe). Ces résultats confirment l'incorporation réussie du Cr dans le réseau hôte de Fe_2O_3 et la haute pureté des échantillons synthétisés. Les rapports atomiques estimés de $\text{Cr}/(\text{Fe} + \text{Cr})$ (voir Annexe 5) ont été déterminés et rassemblés dans le Tableau VII. Une diminution progressive du pourcentage atomique d'oxygène a été observée avec l'augmentation de la teneur en chrome dans les échantillons, indiquant la présence de lacunes d'oxygène, en accord avec le résultat de l'analyse (IRTF). Cette diminution de l'oxygène explique l'augmentation concomitante des pourcentages

atomiques de fer dans les échantillons avec l'augmentation des niveaux de chrome. Néanmoins, les rapports métalliques restent remarquablement proches des valeurs théoriques.

Tableau VII: Formulation des oxydes métalliques mixtes de fer-chrome synthétisés

		FeCrO-1	FeCrO-2	FeCrO-3	FeCrO-4
Simple					
Pourcentage	O	57,7	52,26	48,18	45,11
Atomique	Fe	41,59	46,03	49,07	51,41
(%)	Cr	0,71	1,71	2,75	3,48
Ratio métallique		0,02	0,040	0,055	0,065
Atomique					
(théorique)					
Ratio métallique		0,017	0,036	0,053	0,060
Atomique					
(expérimental)					

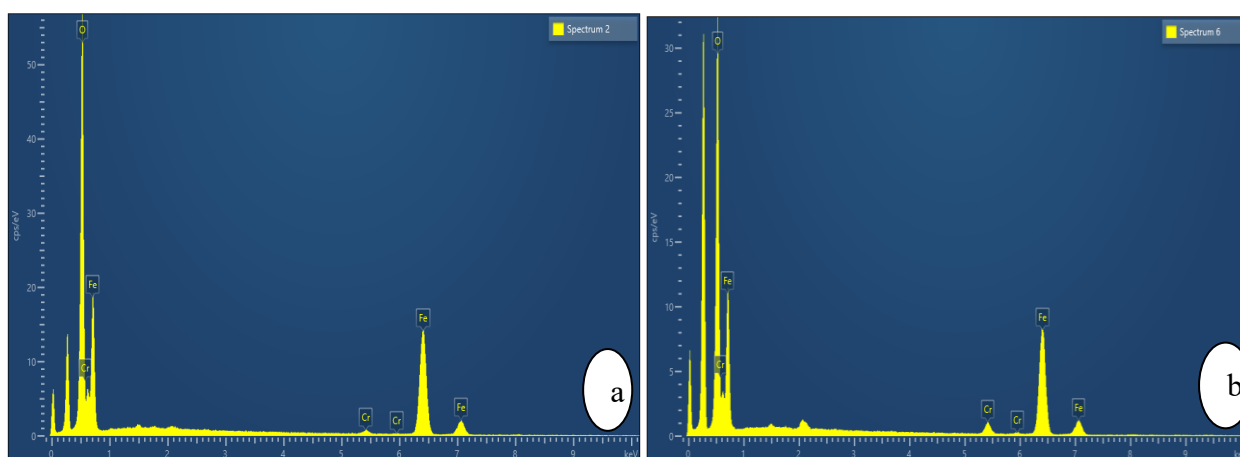


Figure 15: Spectre EDX des produits de décomposition des succinates métalliques mixtes :

III-3-1-4- Analyse par MEB

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) présentées à la Figure 16 fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques morphologiques des nanoparticules des oxydes synthétisés.

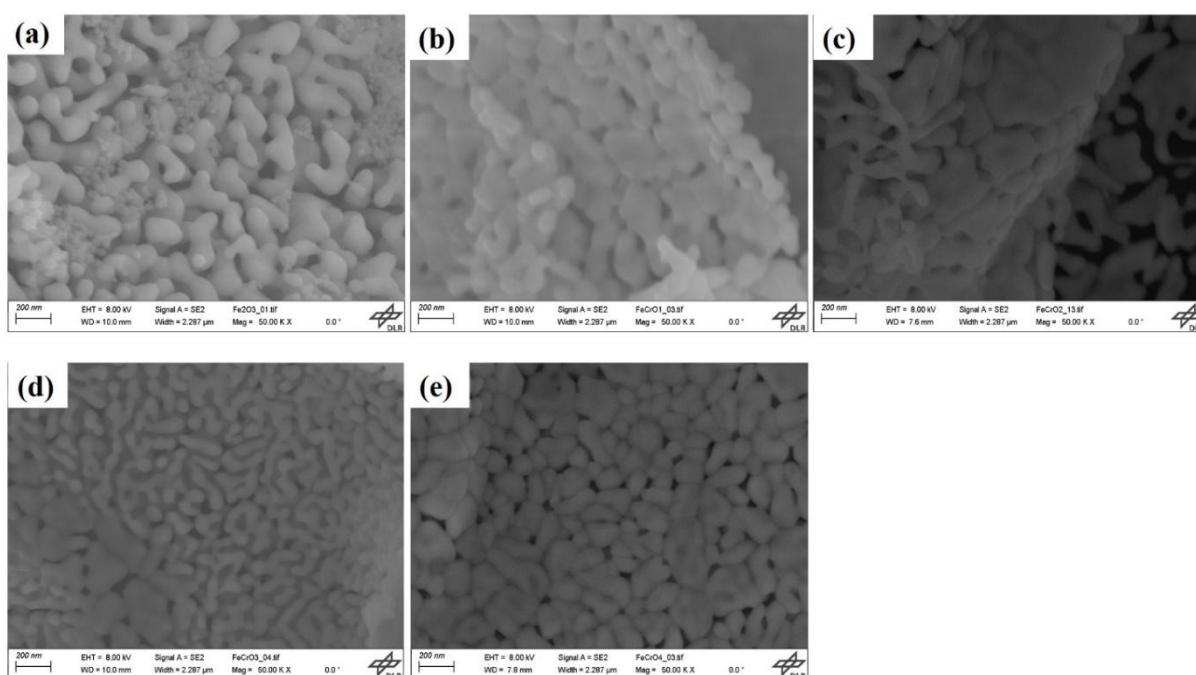


Figure 16: MEB des oxydes : a) Fe_2O_3 ; b) FeCrO-1 ; c) FeCrO-2 ; d) FeCrO-3 ; e) FeCrO-4

Les images révèlent des tendances distinctes en termes de taille, de forme et d'agglomération des particules lorsque la teneur en chrome augmente. L'échantillon de Fe_2O_3 non dopé (Figure 16 a) présente une distribution relativement uniforme de particules sphériques à légèrement allongées. Les particules semblent bien dispersées, avec une agglomération minimale. Lorsque le taux de dopage en chrome augmente de FeCrO-1 (Figure 16 b) à FeCrO-4 (Figure 16 e), plusieurs modifications morphologiques sont observées : On observe une tendance générale à la diminution de la taille moyenne des particules avec l'augmentation de la teneur en chrome. Ceci suggère que l'incorporation d'ions chrome dans le réseau cristallin de Fe_2O_3 inhibe la croissance cristalline. La morphologie des particules évolue de façon sphérique prédominante dans le Fe_2O_3 non dopé vers des formes plus irrégulières et anguleuses dans les échantillons dopés au Cr. Cela indique que la présence d'ions chromes perturbe la croissance régulière des cristallites de Fe_2O_3 . Le degré d'agglomération des particules augmente avec la teneur en chrome. Cela est probablement dû à l'énergie de surface plus élevée des particules plus petites, qui favorise l'agglomération afin de minimiser la surface spécifique. Les images suggèrent également une augmentation de la porosité avec l'augmentation du dopage en chrome. Ceci est mis en évidence par la présence de plus de vides et de pores interconnectés dans les échantillons plus fortement dopés. Les images MEB démontrent que le dopage au chrome influence significativement la morphologie des nanoparticules de Fe_2O_3 . La diminution de la taille des particules, le changement de forme des particules et l'augmentation de

l'agglomération et de la porosité avec l'augmentation de la teneur en chrome peuvent être attribués à l'incorporation d'ions chrome dans le réseau cristallin de Fe_2O_3 . Ces modifications morphologiques pourraient avoir un impact significatif sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux, telles que leur activité électrocatalytique et leurs propriétés optiques. La distribution de taille des particules, telle que représentée à la Figure 17 indique que les tailles moyennes des particules de Fe_2O_3 , FeCrO-1 , FeCrO-2 , FeCrO-3 et FeCrO-4 sont respectivement de 82,58 nm, 76,00 nm, 69,51 nm, 56,07 nm et 76,80 nm. Ces résultats corroborent l'analyse DRX, qui prédisait une diminution de la taille des cristallites en raison d'une distorsion du réseau cristallin induite par le dopage au chrome.

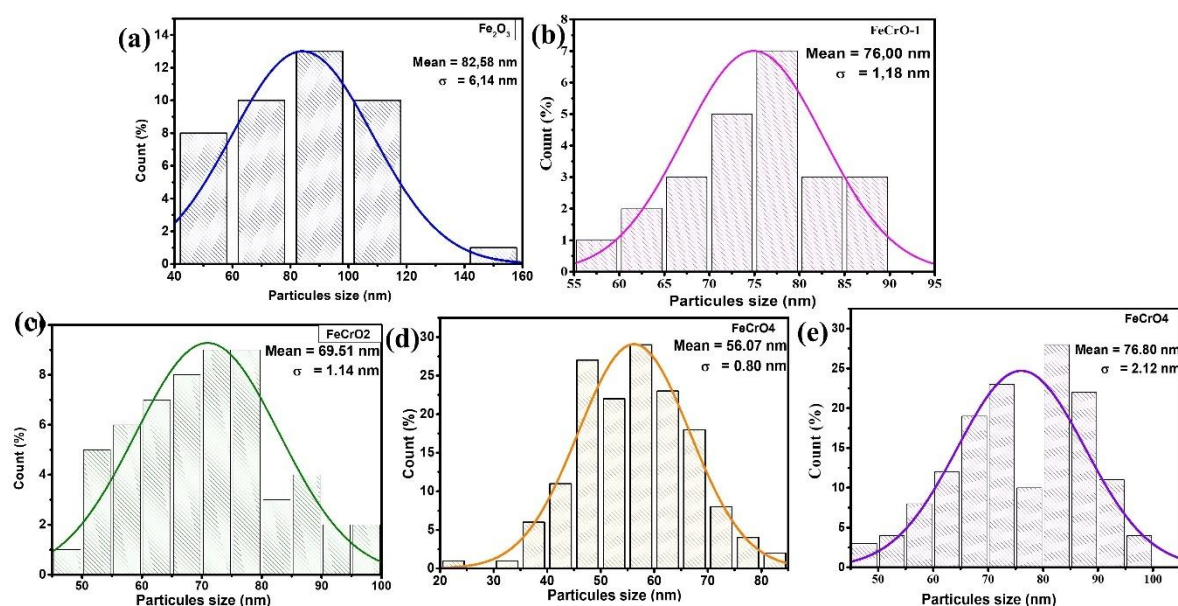


Figure 17: Distribution de la taille des particules

III-4-Etude des propriétés optiques

Le spectre UV-visible enregistré sur les précurseurs obtenus après synthèse (succinates simples et mixtes) est présenté à la Figure 18.

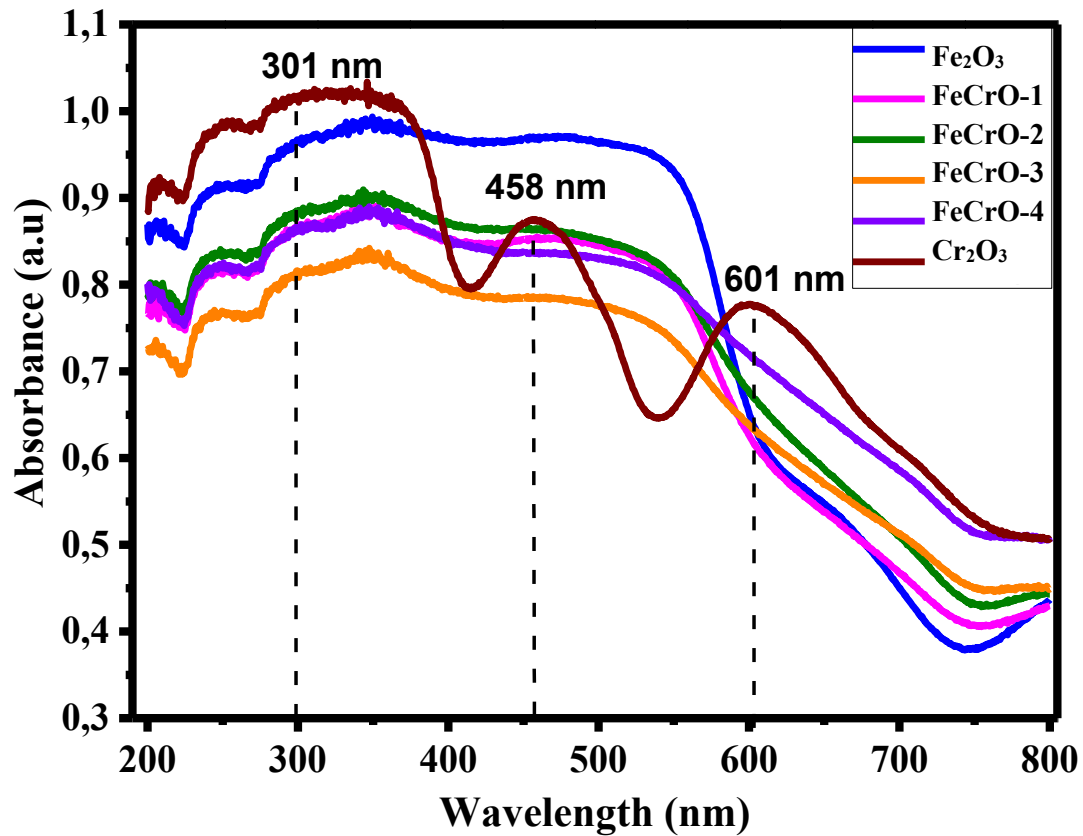


Figure 18: Spectre UV-Vis des précurseurs succinates simples et mixte

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 présente deux bandes d'absorption à 458 nm et 601 nm, attribuées aux transitions électroniques de $^4\text{A}_{2g}$ à $^4\text{T}_{1g}$ et de $^4\text{A}_{2g}$ à $^4\text{T}_{2g}$ des ions Cr^{3+} dans un environnement de coordination octaédrique, conformément aux rapports de la littérature (**Kamble et al., 2019**). La bande d'absorption dans la région UV (autour de 300-350 nm) pour l'oxyde de fer Fe_2O_3 est attribuée à une transition de transfert de charge ligand-métal de O^{2-} (2p) à Fe^{3+} (3d), tandis que la bande dans la région visible (autour de 500-560 nm) est attribuée à un processus d'excitation double impliquant les transitions $^6\text{A}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ et $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (**Arora et al., 2019**). Une augmentation notable de l'absorption dans la région 720-800 nm a été observée pour tous les échantillons de Fe_2O_3 et de Fe_2O_3 dopé au Cr, à l'exception du Cr_2O_3 , ce qui peut être associé à des lacunes d'oxygène et à l'agglomération des particules (**Arora et al., 2016**). Avec une augmentation du dopage au Cr, une augmentation significative de l'intensité d'absorption dans le domaine visible a été observée.

Les énergies de bandes interdites (transition directe autorisée) du Fe_2O_3 dopé au Cr à chaque pourcentage de dopage et ceux des oxydes simples de fer et de chrome ont pu être déterminées par l'équation de tauc suivante :

$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$. Avec :

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

Le calcul des énergies (band gap) des produits de décompositions ont été effectués et les courbes obtenues sont présentées dans la Figure 19.

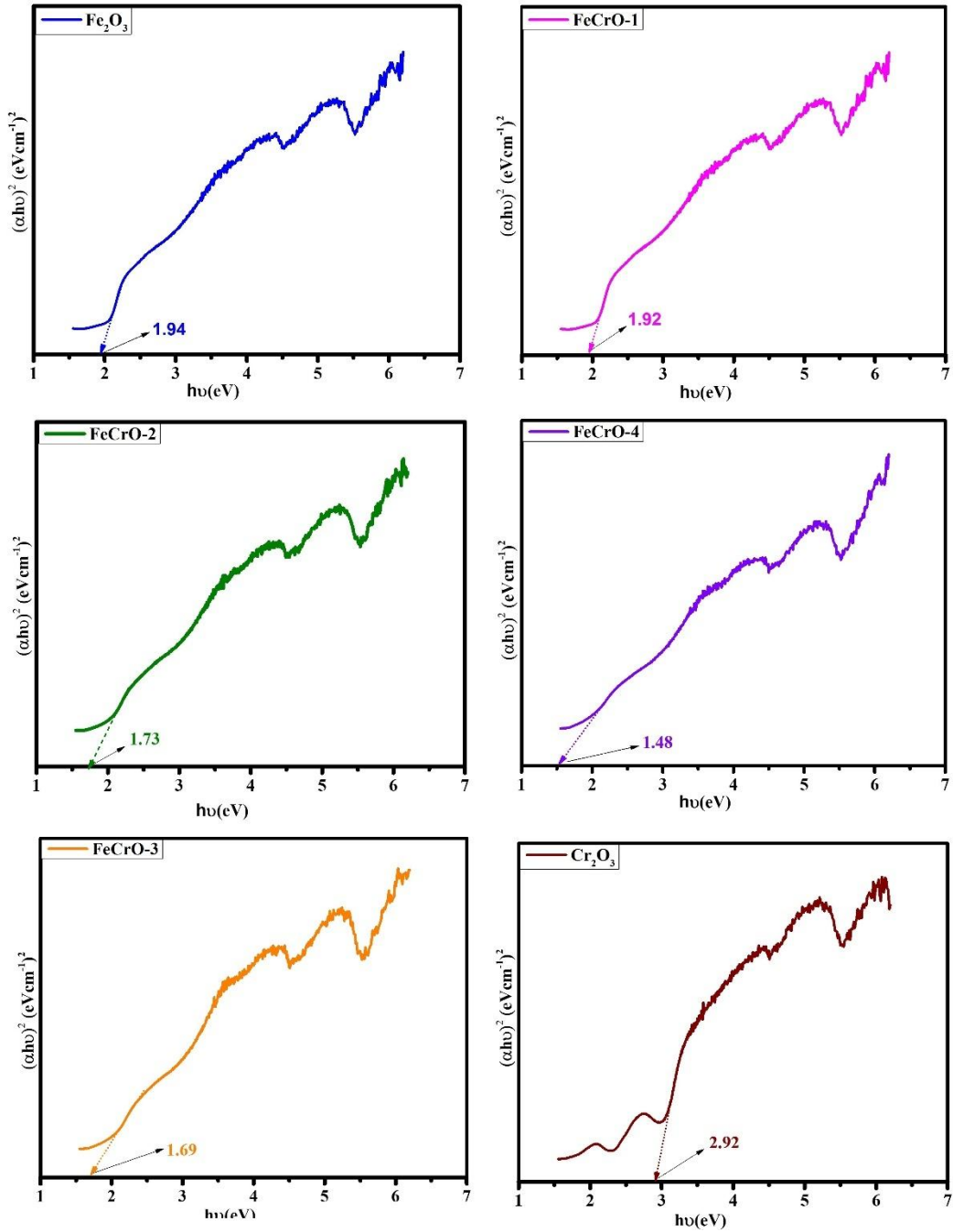


Figure 19: Courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour les oxydes synthétisés

Une diminution systématique de la largeur de bande interdite (E_g) a été observée avec l'augmentation du dopage en Cr, corrélant avec la transition graduelle de couleur rouge terreux de Fe_2O_3 au brun foncé de FeCrO_4 (**Photo 2**). La largeur de bande interdite a diminué de 1,94 eV pour Fe_2O_3 (en accord avec les valeurs de la littérature (**Ba-Abbad et al., 2013**) à 1,92 eV, 1,73 eV, 1,69 eV et 1,48 eV pour FeCrO-1, FeCrO-2, FeCrO-3 et FeCrO-4, respectivement (Figure 20). Ce décalage bathochromique de la bande interdite peut être attribué à l'introduction d'états de défauts ou à des effets de taille de cristallite. L'incorporation d'ions Cr dans le réseau de Fe_2O_3 peut créer des niveaux d'énergie supplémentaires au sein de la bande interdite, agissant comme des états de défauts. Ces états de défauts facilitent les transitions électroniques avec des exigences énergétiques plus faibles, conduisant à une réduction de la largeur de bande interdite. Lorsqu'un photon est absorbé, des paires électron-trou sont générées, et la présence de ces états de défauts abaisse la barrière énergétique pour la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction par rapport à Fe_2O_3 non dopé. Par ailleurs, la diminution observée de la teneur en oxygène, mise en évidence par les analyses EDX et FTIR, peut également contribuer à la réduction de la largeur de bande interdite. En effet les lacunes d'oxygène peuvent agir comme donneurs d'électrons, créant des états localisés au sein de la bande interdite et facilitant les transitions électroniques avec des exigences énergétiques plus faibles.

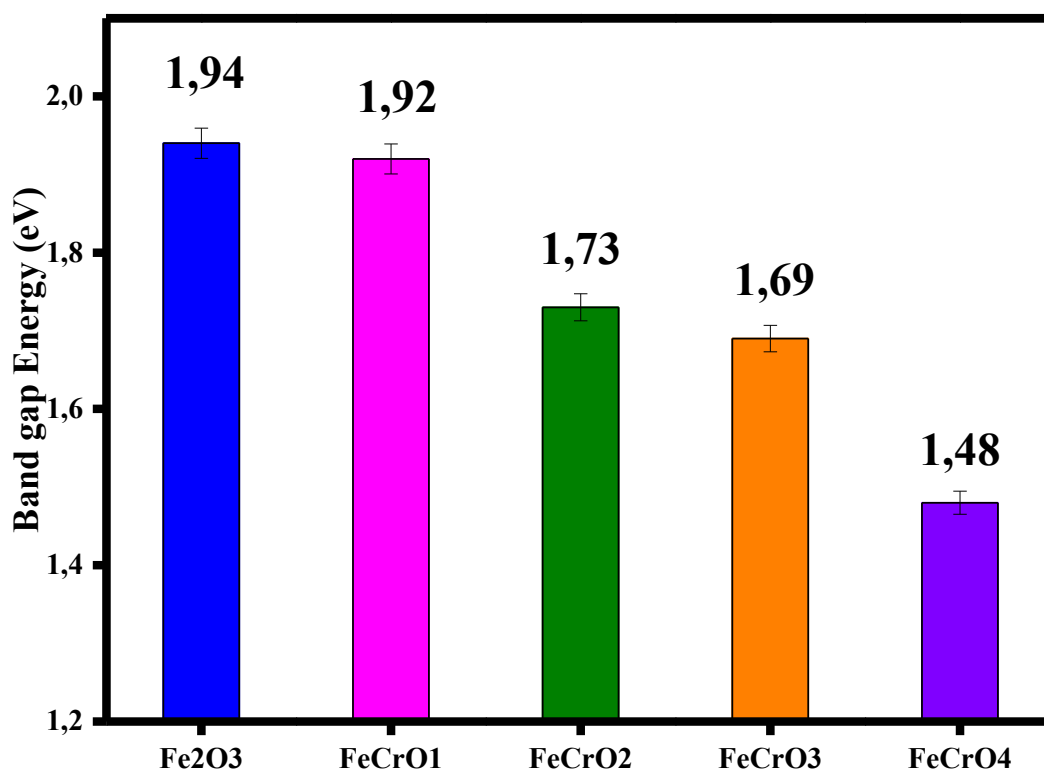


Figure 20: Évolution de la bande interdite en fonction de la proportion de chrome

III-5-Etude des propriétés Electrocatalytiques

Des analyses de voltampérométrie linéaire (LSV) ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons d'oxydes métalliques dans un électrolyte de KOH 1 M à l'aide d'une configuration à trois électrodes. Afin d'établir une comparaison, l'efficacité des matériaux synthétisés a été évaluée par rapport au carbone vitreux (GC) et au Pt/C-20%, les résultats étant présentés à la Figure 21. Les courbes de voltampérométrie linéaire LSV, illustrées à la Figure 22, montrent une diminution du surpotentiel à une densité de courant de 10 mA cm^{-2} (η_{10}) avec l'augmentation du degré de dopage en Cr au sein de Fe_2O_3 . La **Figure 18** révèle que les valeurs de η_{10} obtenues à partir de l'équation de Nernst ($\eta = E_{\text{eq}} - E_{\text{app}}$ avec $E_{\text{eq}} = 0 \text{ V vs. RHE}$; $E_{\text{app}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,197 \text{ V} + 0,059 \times \text{pH vs. RHE}$; Pour **pH=14**) pour les échantillons de Fe_2O_3 dopés au chrome sont nettement inférieures à celles de Cr_2O_3 pur et de Fe_2O_3 non dopé, avec des valeurs spécifiques de 371, 332, 307 et 326 mV enregistrées respectivement pour FeCrO-1, FeCrO-2, FeCrO-3 et FeCrO-4. Ces valeurs sont à comparer à la valeur de 433 mV pour Fe_2O_3 non dopé et à une activité de réaction de production de l'hydrogène (HER) quasi nulle pour Cr_2O_3 . Ceci suggère que les échantillons de Fe_2O_3 dopés au Cr présentent une activité HER supérieure, FeCrO-3 affichant le surpotentiel le plus faible parmi les échantillons dopés, probablement en raison d'une intégration optimale du chrome dans le réseau cristallin de Fe_2O_3 . Par ailleurs, des analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) et de diffraction des rayons X (DRX) ont indiqué que FeCrO-3 est constitué de nanoparticules de taille réduite par rapport aux autres échantillons dopés. Cette caractéristique confère une surface spécifique accrue pour les activités électrocatalytiques, améliorant ainsi ses performances. Cela pourrait expliquer pourquoi FeCrO-4 (76,8 nm observés par MEB) présente un potentiel plus élevé que FeCrO-3 (56,07 nm observés par MEB). Des travaux scientifiques antérieurs ont rapporté des valeurs de η_{10} de 536 mV pour Fe_2O_3 synthétisé par décomposition thermique du malonate de fer (III) (**Matchim et al., 2025**) Les différences observées pourraient être attribuées au choix des ligands ioniques utilisés lors de la synthèse.

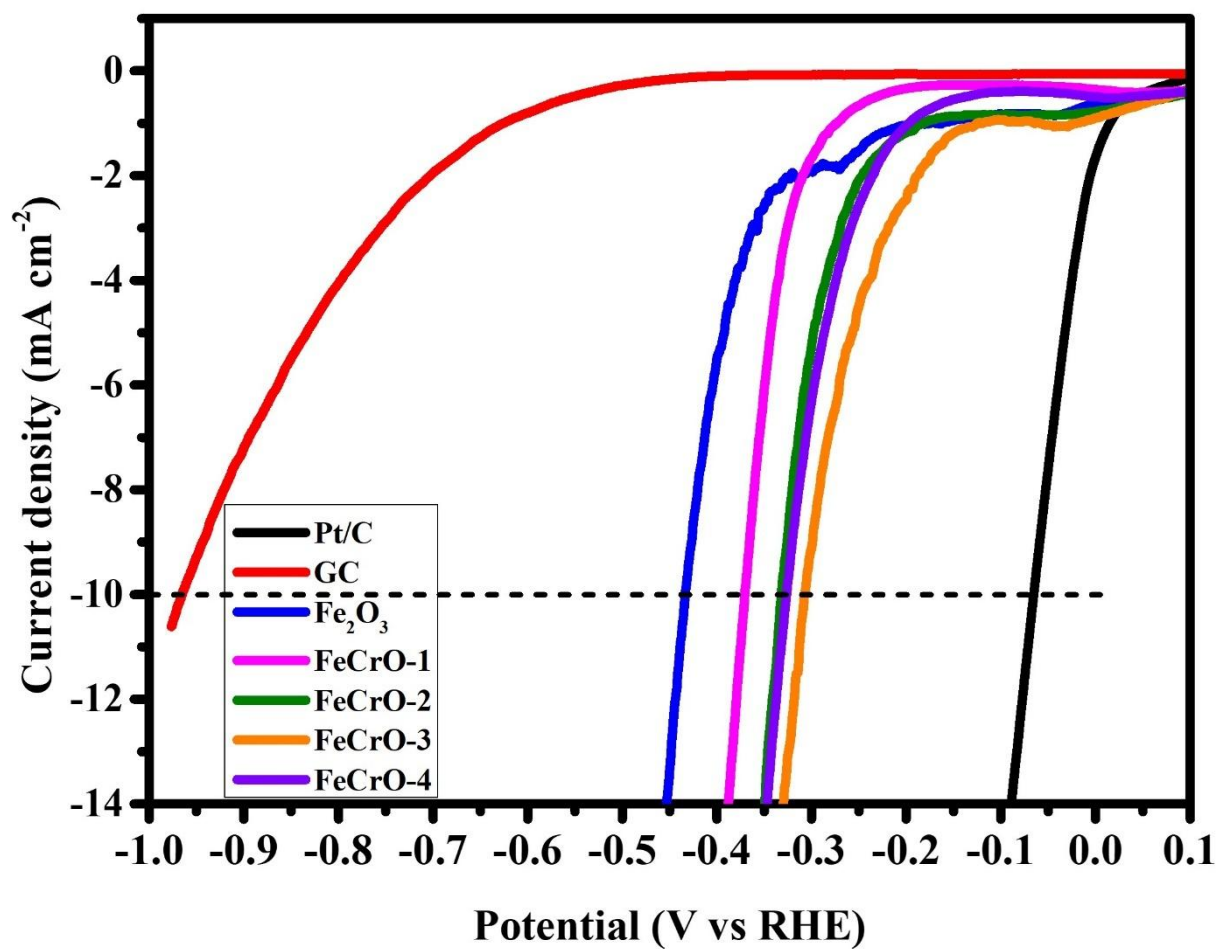


Figure 21: Les courbes de voltampérométrie linéaire LSV des échantillons d'oxydes métalliques

La Figure 18 est l'histogramme des surtensions obtenues après analyse des différents matériaux

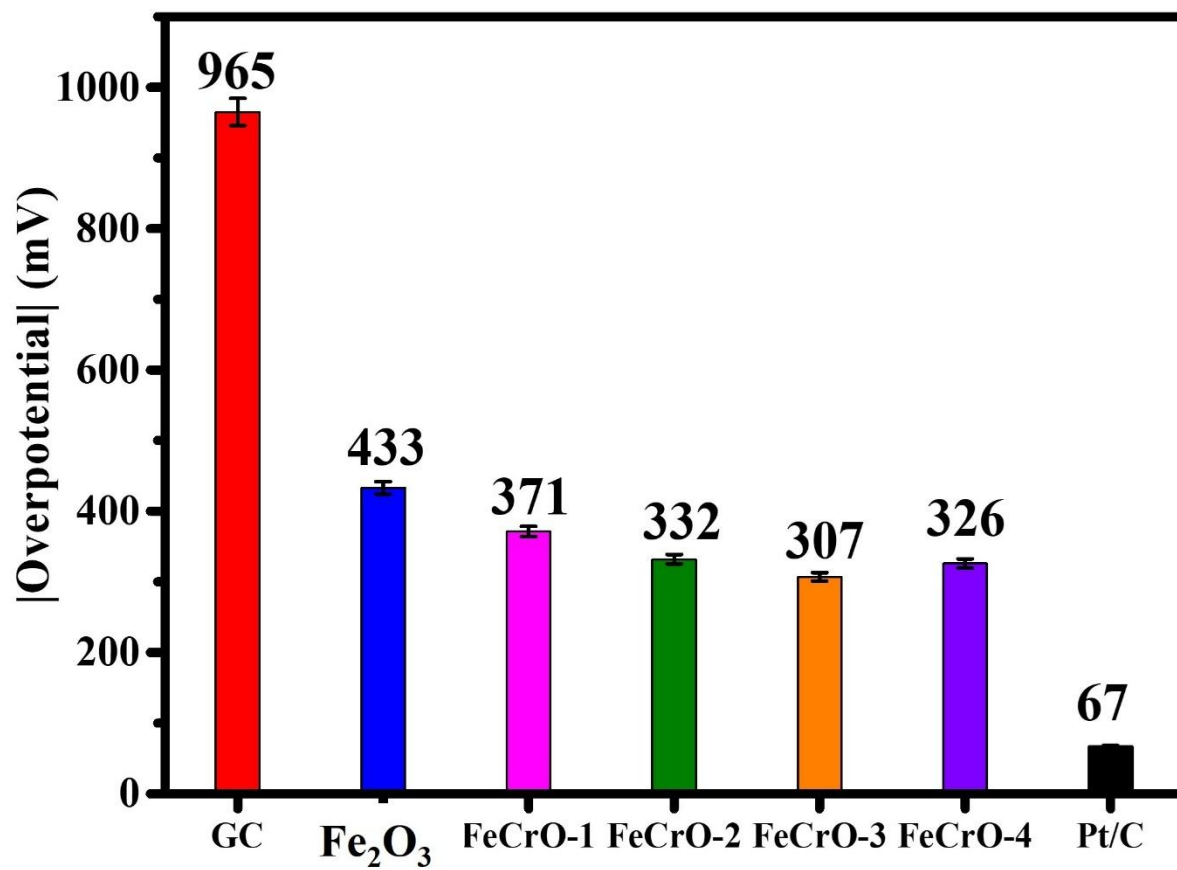
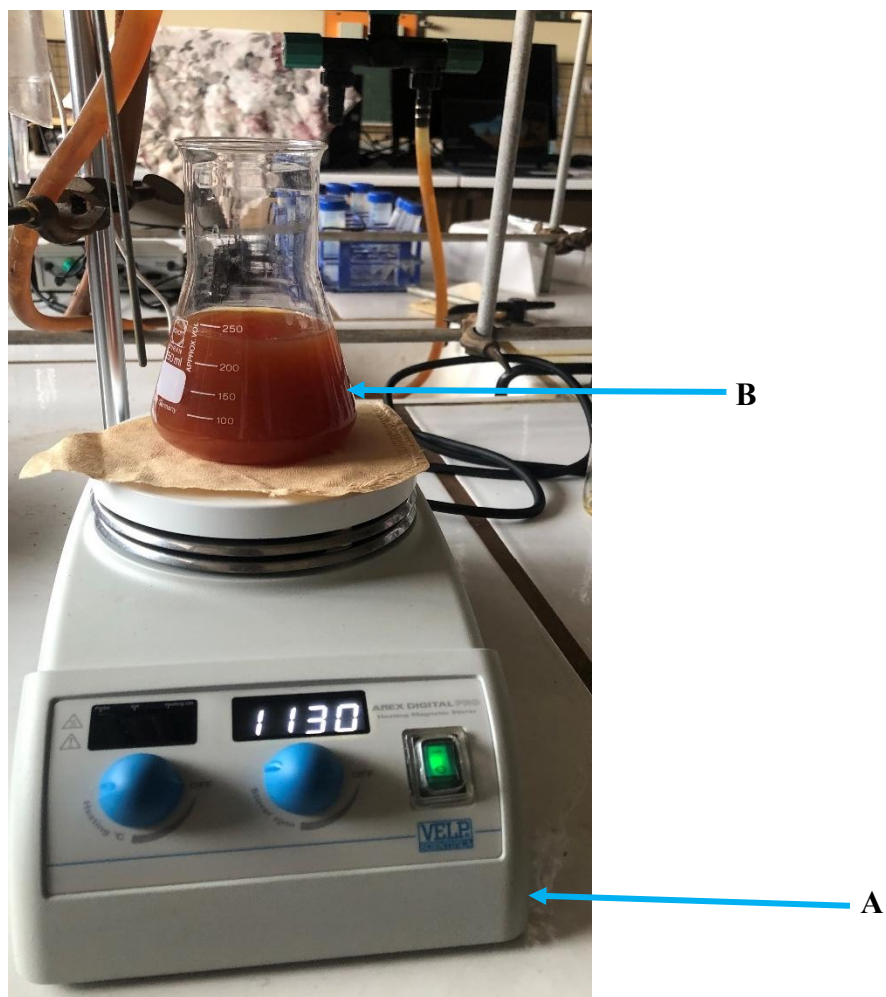


Figure 22: Histogramme de la surtension des différents matériaux

ANNEXES

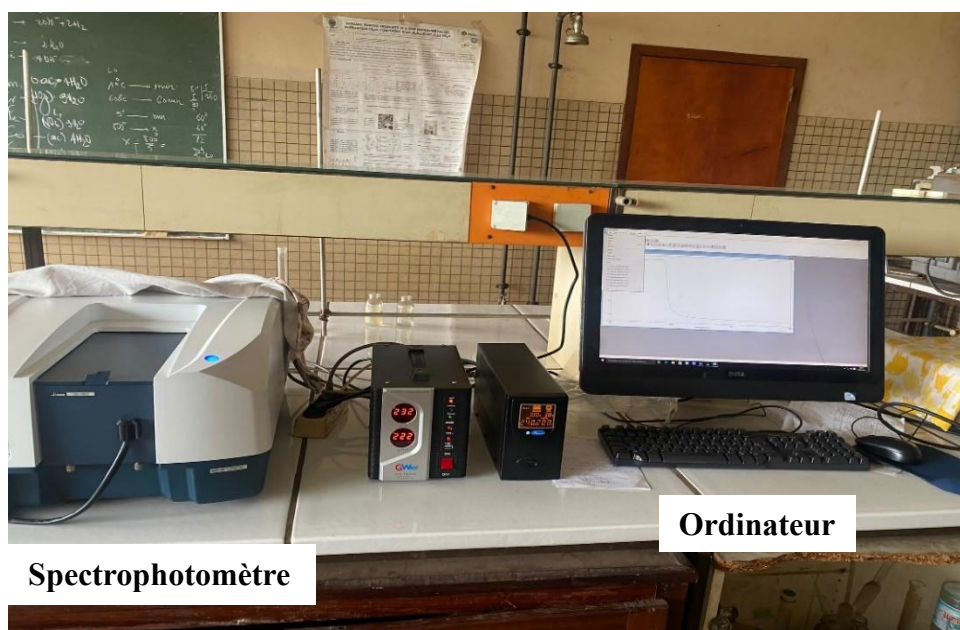


A : Agitateur magnétique **B** : Becher contenant le produit

Annexe 1: Dispositif de synthèse utilisé dans ce travail



Annexe 2: Four utilisé pour la décomposition des succinates métalliques

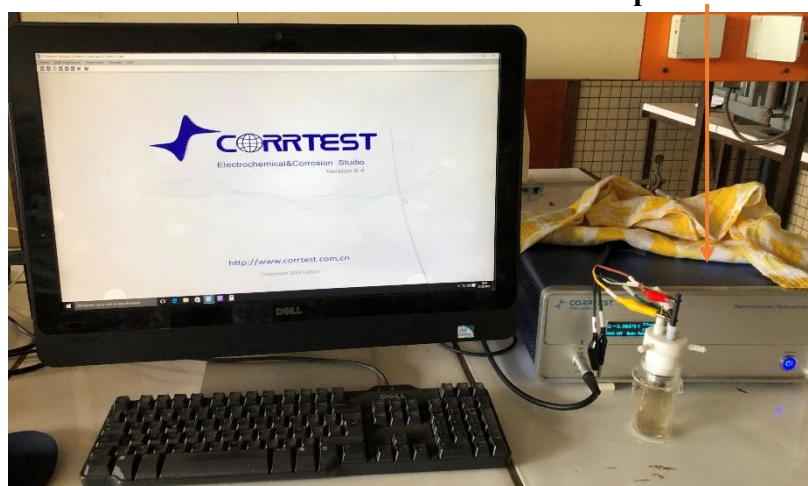


Spectrophotomètre

Ordinateur

Annexe 3: Appareil d'analyse spectroscopie UV-Vis

Galvanopotentiostat



Cellule électrochimique

Annexe 4: Appareil d'analyse électrochimique

Annexe 5: Formulation des oxydes métalliques mixtes de fer-chrome synthétisés

		FeCrO-1	FeCrO-2	FeCrO-3	FeCrO-4
Simple					
Pourcentage	O	57,7	52,26	48,18	45,11
Atomique	Fe	41,59	46,03	49,07	51,41
(%)	Cr	0,71	1,71	2,75	3,48
Ratio métallique		0,71	1,71	2,75	3,48
Atomique		$\frac{0,71}{0,71 + 41,59} =$	$\frac{1,71}{1,71 + 46,03}$	$\frac{2,75}{2,75 + 49,07}$	$\frac{3,48}{3,48 + 51,41}$
(expérimental)		0,017	0,036	0,053	0,060

CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail a porté sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés optiques et électrocatalytiques de l'oxyde de fer dopé au chrome. La co-précipitation a été retenue comme méthode de synthèse. Les précurseurs et oxydes synthétisés ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et microscopie électronique à balayage. Les propriétés optiques des oxydes métalliques ont été étudiées par spectrophotométrie UV-visible. Enfin, l'application à l'électrocatalyse de l'eau (réduction de l'eau en H_2) a été évaluée au moyen d'un galvano-potentiostat.

. L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) confirme la présence de tous les groupements fonctionnels attendus tant dans les précurseurs que dans les oxydes synthétisés, attestant de la pureté des composés obtenus.

La diffraction des rayons X (DRX) révèle que les oxydes présentent une structure monophasée, signe d'une homogénéité structurale à l'échelle cristalline.

L'examen par microscopie électronique à balayage (MEB) met en évidence une tendance générale à la diminution de la taille moyenne des particules avec l'augmentation de la teneur en chrome. Ce phénomène suggère que l'incorporation d'ions chrome dans le réseau cristallin de Fe_2O_3 exerce un contrôle sur la croissance cristalline, induisant une réduction de la taille des particules.

L'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) confirme la composition chimique des oxydes mixtes, révélant la présence exclusive des éléments Fe, Cr et O dans des proportions conformes aux attentes.

L'étude des propriétés optiques révèle une augmentation notable de l'absorption dans la région 720-800 nm pour tous les échantillons de Fe_2O_3 et de Fe_2O_3 dopé au Cr, à l'exception de Cr_2O_3 . Cette observation pourrait être attribuée à la présence de lacunes d'oxygène et à l'agglomération des particules.

Sur le plan des propriétés électrocatalytiques, les courbes de voltampérométrie linéaire (LSV) mettent en évidence une diminution du surpotentiel à une densité de courant de 10 mA cm^{-2} (η_{10}) avec l'augmentation du degré de dopage en Cr au sein de Fe_2O_3 .

En conclusion, cette étude a permis de mettre en lumière le potentiel de ce nouveau matériau pour faciliter ou abaisser la surtension de la réaction de dégagement d'hydrogène. Cette avancée représente une contribution significative à la recherche d'une énergie verte, en offrant un nouvel électrocatalyseur respectueux de l'environnement et potentiellement moins coûteux. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de technologies énergétiques plus efficaces et durables.

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

- ✓ Synthétiser ces oxydes avec des pourcentages de dopages plus élevés afin d'évaluer une possible diminution de la bande interdite ;
- ✓ Faire une spectrométrie photoélectronique X (SPX) pour connaître les réels états d'oxydations des métaux dans nos oxydes ;
- ✓ 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
- ✓ Etudier les propriétés de super condensateur des oxydes mixtes obtenus après décomposition ;
- ✓ Faire une analyse de transmittance optique pour vérifier la possibilité d'une application dans les cellules solaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aalim, M., Irshad, I., Tantray, A. M., Sohail, A., Want, B., & Shah, M. A. (2023). Effect of chromium (Cr)-doping on electrochemical performance of microwave synthesized hematite ($\alpha\text{-Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$) nanosheets for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **34** (19), 1409. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10777-0>

Arora, K., Kaur, H., Kainth, M., Meena, S., & Singh, T. (2019). Sustainable preparation of sunlight active $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles using iron containing ionic liquids for photocatalytic applications. *Royal Society of Chemistry Advances*, **9**(23), 1297-1305. <https://doi.org/10.1039/C8RA09321A>

Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., & Sopian, K. (2013). Visible light photocatalytic activity of Fe^{3+} -doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. *Chemosphere*, **91**(11), 1604-1611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.055>

Bhagyashri, B. K., Naikwade, M., Garadkar, K. M., Mane, R. B., Sharma, K. K. K., Ajalkar, B. D., & Tayade, S. N. (2019). Ionic liquid assisted synthesis of chromium oxide (Cr_2O_3) nanoparticles and their application in glucose sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**(16), 13984-13993. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01762-7>

Bouhjar, F., Derbali, L., Marí, B., & Bessaïs, B. (2020). Electrodeposited Cr-Doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films active for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**(20), 11492-11501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.102>

Bouhouf, L. (2018). *Etude de l'interaction des ions phosphate et des ions chromate avec des oxydes et des oxyhydroxydes de manganèse, de fer et d'aluminium. Evaluation de la mobilité dans l'environnement aquatique* [Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine 1].

Cao, Y., Luo, H., & Jia, D. (2013). Low-heating solid-state synthesis and excellent gas-sensing properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **176**, 618-624. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.082>

Chen, Y. H., & Lin, C. C. (2014). Effect of nano-hematite morphology on photocatalytic activity. *Physics and Chemistry of Minerals*, **41**(10), 727-736. <https://doi.org/10.1007/s00269-014-0683-z>

Chirita, M., & Grozescu, I. (2009). Fe_2O_3 - nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*, **54**(68), 1-8.

Darezereshki, E., Bakhtiari, F., Alizadeh, M., Behradvakylabad, R., & Ranjbar, M. (2012). Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **15**(1), 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.09.008>

El-Shahat, M. F., Fouda, M. F. R., El-Kholy, M. B., Moustafa, S. A., Hussien, A. I., & Wahba, M. A. (2012). Synthesis and characterization of nanosized Fe₂O₃ pigments. *International Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 989281. <https://doi.org/10.1155/2012/989281>

Favier, A., El Bayoumi, T. A., Torchilin, V. P., & Weissig, V. (2010). *Liposomes: Methods and Protocols, Volume 1: Pharmaceutical Nanocarriers*. Humana Press.

Gulshan, F., & Okada, K. (2013). Preparation of alumina-iron oxide compounds by coprecipitation and its characterization. *Journal of Materials Science and Engineering*, **1**(1), 6-11.

Hadher, A.-R., Farooqui, M., & Rabbani, G. (2018). Characterizing Crystalline Chromium Oxide Thin Film Growth by Sol-gel Method on Glass Substrates. *Oriental Journal of Chemistry*, **34**(4), 2203-2207. <https://doi.org/10.13005/ojc/340362>

Hafdallah, A. (2016). *Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices* [Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine].

Jiang, H., Feng, Y., Chen, M., & Wang, Y. (2013). Synthesis and hydrogen-storage performance of interpenetrated MOF-5/MWCNTs hybrid composite with high mesoporosity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(26), 10950–10955. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.117>

Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. *Chemical Society Reviews*, **44**(8), 2060-2086. <https://doi.org/10.1039/C4CS00470A>

Kenfack, P. T., Wenger, E., Dahaoui, S., Lambi, J. N., Durand, P., Ponou, S., & Lecomte, C. (2014). Dynamic porous property in a new heterometallic supramolecular compound. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **70**(C1), C1440.

Kwong, W. L., Lee, C. C., Shchukarev, A., Björn, E., & Messinger, J. (2018). High-performance iron (III) oxide electrocatalyst for water oxidation in strongly acidic media. *Journal of Catalysis*, **365**, 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.06.014>

Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization,

physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, **108**(6), 2064-2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>

Lee, J. H., Lee, J. S., & Cheon, J. (2002). Magnetite nanoparticles coated with amphiphilic polymer: preparation, characterization, and biomedical applications. *Journal of the American Chemical Society*, **124**(45), 12458-12461. <https://doi.org/10.1021/ja027525c>

Lee, J. S., & Park, J. (2006). Synthesis and characterization of Cr₂O₃ nanoparticles by a simple precipitation method. *Materials Letters*, **60**(29-30), 3486-3489. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.026>

Lei, Y., Wang, Y., Liu, Y., Song, C., Li, Q., Wang, D., & Li, Y. (2020). Realizing the atomic active center for hydrogen evolution electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**(48), 20794-20812. <https://doi.org/10.1002/anie.201914647>

Li, C., & Baek, J.-B. (2020). Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Omega*, **5**(1), 31-40. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03550>

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**(14-15), 2395-2405. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00140-0)

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**(3), 407-412. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.10.005>

Lincheng, X., Yue, W., Yong, Y., Zhazhong, H., Xin, C., & Fan, L. (2023). Optimisation of the electronic structure by rare earth doping to enhance the bifunctional catalytic activity of perovskites. *Applied Energy*, **339**, 120931. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.120931>

Livage, C., Egger, C., Noguès, M., & Ferey, G. (1998). Hybrid Open Frameworks (MIL-n). Part 5 Synthesis and Crystal Structure of MIL-9: a New Three-Dimensional Ferrimagnetic Cobalt(II) Carboxylate with a Two-Dimensional Array of Edge-Sharing Co-Octahedra with 12-Membered Rings. *Journal of Materials Chemistry*, **8**(12), 2743-2750. <https://doi.org/10.1039/A805389C>

Livage, C., Egger, C., Noguès, M., & Ferey, G. (1999). A Hybrid Open-Framework Synthesis and Structure of an Iron Phosphate Oxalate. *Chemistry of Materials*, **11**(6), 1546-1552. <https://doi.org/10.1021/cm981123o>

Lontio Fomekong, R. Y., Kamta, H., Kenfack Tsobnang, P., Krüger, S., Sturala, J., Sofer, Z., Saruhan, B., Delcorte, A., & Lambi, J. (2023). From Doped Coordination Polymer Precursor to Cobalt-Doped ZnO Electrocatalyst for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction.

Advanced Energy and Sustainability Research, **5**(1), 2300135.
<https://doi.org/10.1002/aesr.202300135>

Luo, J., Im, J. H., Mayer, M. T., Schreier, M., Nazeeruddin, M. K., Park, N. G., Tilley, S. D., Fan, H. J., & Grätzel, M. (2014). Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science*, **345**(6204), 1593–1596.
<https://doi.org/10.1126/science.1258307>

Maley, N., Patel, P., de Souza, F. M., Kumar, A., & Gupta, R. K. (**2024**). Enhancing Iron Oxide Electrocatalysis for Efficient Overall Water Splitting: A Study of Tailored Synthesis for Advanced Energy Generation and Storage. *Energy Storage*, **6**(2), e70062.
<https://doi.org/10.1002/est2.70062>

Marek, P., Jerzy, B., Robert, A. V., Tomasz, P., & Marcin, P. (2011). The effect of chromium(III) oxide nanopowder on the microstructure and cyclic hydrogen storage behavior of magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**(5), 2386-2391.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.032>

Matchim Fondjo, L. O., Lontio Fomekong, R., Kenfack Tsobnang, P., Teudjieukeng Kamta, H. M., Ngnintedem Yonti, C., Mountapmbeme Kouotou, P., & Lambi Ngolui, J. (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**, 176-979.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176979>

Mathew, V., Joseph, J., Jacob, S., Varughese, P. A., & Abraham, K. E. (2008). Growth and spectral characterization of cobalt malonate crystals. *Optoelectronics and Advanced Materials- Rapid Communications*, **2**(9), 561-565.

Messersmith, P. B., & Collier, J. H. (2001). Biomimetic mineralization. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2nd ed., pp. 602-606). Elsevier.

Mukhtar, M., Munisa, L., & Saleh, R. (2012). Co-precipitation synthesis and characterization of nanocrystalline zinc oxide particules doped with Cu²⁺ ions. *Materials Sciences and Applications*, **3**(8), 543–551. <https://doi.org/10.4236/msa.2012.38078>

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**(1-2), 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.020>

Pal, B., & Sharon, M. (2000). Preparation of Iron Oxide Thin Film by Metal Organic Deposition from Fe (III)-Acetylacetonate: A Study of Photocatalytic Properties. **Thin Solid Films*, **379**(1-2), 83-88. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01549-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01549-0)

Palacios, E. G., Juárez-López, G., & Monhemius, A. J. (2002). Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe (III), Ni and Zn carboxylate solutions. *Hydrometallurgy*, **72**(1-2), 139-148. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00181-9)

Pan, J., Zhang, G., Zheng, Y., Liu, J., & Xu, W. (2007). Growth and characterization of a novel nonlinear optical crystal zinc succinate, Zn(C₄H₄O₄). *Journal of Crystal Growth*, **308**(2), 295-299. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.08.018>

Pedro Miguel Fortunas Dias Sousa. (2008). *Chromium dioxide – low temperature thin film growth, structural and physical properties* [Doctoral dissertation, Universidade do Porto].

Rihab, L. (2016). *Nouveau procede d'elaboration de micro et Nanoparticules d'oxyde de fer en voie seche: caracterisation, Etude du procede et proposition* [Thèse de doctorat, Université de Lorraine].

Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* (2nd ed.). Wiley-VCH.

Sobel, S. G., Condorcion, 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*, **20**(3), 165-169. <https://doi.org/10.3184/095422908X338787>

Sun, S., Wang, Z., Meng, S., Yu, R., Jiang, D., & Chen, M. (2022). Iron and chromium co-doped cobalt phosphide porous nanosheets as robust bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting. *Nanotechnology*, **33**(7), 075204. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac348a>

Sun, Y., Li, Y., Tian, Z., & Goodilin, E. A. (2004). Controlled synthesis of monodisperse hematite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **126**(1), 273-279. <https://doi.org/10.1021/ja0386908>

Suri, K., Annapoorni, S., Sarkar, A. K., & Tandon, R. P. (2002). Gas and humidity sensors based on iron oxide–polypyrrole nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, ****81****(2-3), 277-282. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00966-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00966-2)

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. *Nature Communications*, **10**, 5599. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13415-8>

Tiberg, C. (2016). *Metal sorption to ferrihydrite: phosphate effects, X-ray absorption spectroscopy and surface complexation modelling* [Doctoral dissertation, Swedish University of Agricultural Sciences].

Varudkar, H. A., Kathwate, L. H., Awale, M. B., Lokhande, S. D., Umadevi, G., Dargad, J. S., & Vishanath, D. M. (2022). Structural, morphological, and gas sensing properties of Co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of the Australian Ceramic Society*, **58**(2), 793-802. <https://doi.org/10.1007/s41779-022-00732-3>

Veronica, J. L. M., Silvester, D. S., Samanta, P. K., Paskevicius, M., English, N. J., & Buckley, C. E. (2020). Diverse morphologies of zinc oxide nanoparticles and their electrocatalytic performance in hydrogen production. *Journal of Energy Chemistry*, **56**, 162-170. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.07.049>

Wang, H., & Gao, L. (2018). Recent developments in electrochemical hydrogen evolution reaction. *Current Opinion in Electrochemistry*, **7**, 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.10.010>

Wang, J., & Azam, W. (2024). Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries. *Geoscience Frontiers*, **15**(2), 101757. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2023.101757>

Wang, J.-C., Ren, J., Yao, H.-C., Zhang, L., Wang, J.-S., Zang, S.-Q., Han, L.-F., & Li, Z.-J. (2016). Synergistic photocatalysis of Cr(VI) reduction and 4-Chlorophenol degradation over hydroxylated α -Fe₂O₃ under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, **311**, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.055>

Wu, S., Sun, A., Zhai, F., Wang, J., Xu, W., Zhang, Q., & Volinsky, A. A. (2011). Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. *Materials Letters*, **65**(12), 1882-1884. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.065>

Wu, W., He, Q., & Jiang, C. (2009). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, **4**(12), 1242-1248. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9175-z>

Wu, Y. T., & Wang, X. F. (2011). Preparation and characterization of single-phase α -Fe₂O₃ nano-powders by Pechini sol-gel method. *Ceramics International*, **37**(6), 2062–2065. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.017>

Xu, Y., Yang, X., Li, Y., Zhao, Y., Shu, X., Zhang, G., Yang, T., Liu, Y., Wu, P., & Ding, Z. (2024). Rare-Earth Metal-Based Materials for Hydrogen Storage: Progress, Challenges, and Future Perspectives. *Journal of Nanomaterials*, **2024**, 1671. <https://doi.org/10.1155/2024/6681671>

Yilmaz, V. T., Demir, S., Omerandac, I., & Harrison, W. T. A. (2002). Mixed-Ligand Metal Succinate Complexes with 1,10-Phenanthroline and Ethylenediamine: Synthesis, Characterization, Spectroscopic and Thermal Studies. *Journal of Coordination Chemistry*, **55**(8), 863–872. <https://doi.org/10.1080/009589702200002326>

Zeng, Y. P., Huang, G. M., Feng, D. L., Hu, C. L., Zhao, S., Lai, M. H., Wei, C., Huang, Z., Zhan, S. H., Chen, D. R., Jiao, X. L., & Liu, S. S. (2007). Facile fabrication of long α -Fe₂O₃, α -Fe and γ -Fe₂O₃ hollow fibers using sol–gel combined co-electrospinning technology. *Journal of Colloid and Interface Science*, **308**(1), 265-270. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.057>

Zhang, L., Li, X., & Liu, J. (2007). Controlled synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Communications*, (30), 3019-3021. <https://doi.org/10.1039/B700550E>

Zhang, Z. H., Hossain, M. F., & Takahashi, T. (2010). Fabrication of shape-controlled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application. *Materials Letters*, **64**(3), 435–438. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.050>

Zheng, Z. Y., Peters, K., & Von Schnering, H. G. (2001). Synthesis and Characterization of Zinc Succinate, Zn (C₄H₄O₄). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **627**(1), 20-25. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200101\)627:1<20::AID-ZAAC20>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200101)627:1<20::AID-ZAAC20>3.0.CO;2-6)

Zhenzhao, P., Xianlong, Z., & Zhiguo, L. (2016). Progress in the synthesis and applications of Cr₂O₃ nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**(5), 4655-4671. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10983>

Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L. Y. S., & Wong, K. Y. (2020). Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **120**(2), 851–918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00248>