

REMERCIEMENTS

Ce travail a reçu la collaboration de plusieurs personnes. Aussi, je tiens à témoigner ma reconnaissance :

- A mes promoteurs, les Professeurs, **Arnaud Delcorte** et **Lambi John Ngolui**. Au **Prof. Arnaud Delcorte**, je vous remercie de m'avoir accueilli au sein de votre équipe. Soit vous êtes extrêmement soucieux du bien-être de votre prochain, soit vous êtes un manager hors pair, ou les deux. J'ai énormément appris auprès vous en terme de savoir-être. Au **Prof. Lambi John Ngolui**, je vous remercie d'avoir accepté de superviser ce travail. Cette branche de travail axé sur la synthèse des nanoparticules en utilisant les plantes naturelles est un vrai challenge, mais on y apprend beaucoup. Merci encore ;
- A la **Prof. Sophie Hermans** et au **Pr. Patrice Kenfack**, membres de mon comité d'accompagnement, merci infiniment pour vos encouragements. Ils m'ont été d'une aide psychologique incommensurable ;
- A la **Prof. Margriet Van Bael**, je ne trouve pas de mots adéquats pour exprimer ma gratitude envers vous. Merci infiniment d'avoir donné votre accord pour que les mesures magnétiques soient faites dans votre laboratoire. Le Dr Sergey Basov, à qui vous avez confié la charge, m'a été d'une grande aide ;

Remerciements

- Au Dr **Sergey Basov**, votre enthousiasme est ce qui m'a le plus marqué en vous. Merci infiniment pour le temps que vous avez pris pour m'initier au traitement des mesures magnétiques ;
- A **Sabine Bebelman**, merci pour l'écolage en spectroscopies infrarouge et Raman. Votre disponibilité m'a énormément arrangée, je vous suis très reconnaissant ;
- A Messieurs **Pierre Eloy**, **François Devred** et **Claude Poleunis**, responsables respectivement, des analyses XPS, XRD et ToF-SIMS. Je ne connais aucun autre technicien de vos domaines d'expertise, cependant, pour moi, vous êtes les meilleurs. Recevez mes sincères remerciements ;
- Au **Prof. Yvan Larondelle** et au **Prof. Damien Debecker**, pour leur manière expéditive et efficace de travailler. C'est grâce à vos qualités que j'ai pu, respectivement, déterminer le profil des acides gras contenus dans mes précurseurs et réaliser les tests catalytiques d'oxydation du CO en CO₂ pour mes échantillons de Co₃O₄ dopé au fer en un temps très réduit ;
- Au **Dr. Lontio Fomekong Roussin**, je vous remercie pour le temps que vous m'avez consacré, en terme d'idée lorsque j'étais bloqué, de réconfort lorsqu'aucune manipulation ne marchait pas et enfin, pour votre patience. Je vous suis infiniment redevable ;
- Aux membres de l'équipe du Prof. Arnaud Delcorte : **Vincent Delmez**, **Thomas Daphnis**, **Benjamin Tomasetti**, **Mykhailo Chundak**, **Vanina Cristaudo** et **Konstantin Moshkunov**. J'ai eu de la chance de vous rencontrer, surtout, ne changez pas ;

Remerciements

- Aux membres de l'équipe du Prof. John Lambi Ngolui : **Nguimezong Nguefack Marius Borel, Ekane Peter Etape et Kamta Tedjieukeng Hypolyte Mathias**. Je vous remercie infiniment pour votre soutien et vos remarques. Vous êtes pour beaucoup dans l'accomplissement de ce travail ;
- Aux autres membres du Jury, **Eric gaigneaux, Josepha Tendo Foba et Driss Lahem**, pour le temps pris pour examiner ce travail. Puissent vos critiques le rendre meilleur;
- A tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail, recevez mes sincères remerciements.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	i
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xi
LISTES DES TABLEAUX.....	xiii
LISTES DES FIGURES	xv
RESUME	xix
ABSTRACT	xxiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
PARTIE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	9
1. REVUE DE LA LITTERATURE	11
1.1 Les systèmes d'oxydes métalliques : Co_3O_4 , LaCoO_3 , LaFeO_3 et La_2O_3	11
1.1.1 L'oxyde de cobalt (Co_3O_4).....	11
1.1.1.1 Structure.....	11
1.1.1.2 Synthèses, propriétés et applications	12
1.1.2 L'oxyde de lanthane (La_2O_3).....	14
1.1.2.1 Structure.....	14
1.1.2.2 Synthèses, propriétés et applications	15
1.1.3 La cobaltite de lanthane (LaCoO_3) et la ferrite de lanthane (LaFeO_3).....	16
1.1.3.1 Structure.....	16
1.1.3.2 Synthèses, propriétés et applications	17
1.2 Nanomatériaux.....	18
1.2.1 Classification des nanomatériaux.....	18
1.2.1.1 Origine des nanomatériaux	19
1.2.1.2 Composition chimique des nanomatériaux.....	19
1.2.2 Synthèse des nanoparticules.....	20
1.2.2.1 Synthèse à l'état solide	20
1.2.2.2 Synthèse en phase gazeuse	21
1.2.2.2.1 Condensation des nanoparticules dans un gaz inerte	21
1.2.2.2.2 Synthèse des nanoparticules par plasma	22
1.2.2.2.3 Synthèse des nanoparticules par la flamme.....	25

Table des matières

1.2.2.2.4	Synthèse par « spray-pyrolysis ».....	26
1.2.2.3	Synthèse par voie de solution	27
1.2.2.3.1	Procédé sol-gel	27
1.2.2.3.2	Synthèse par microémulsion eau-huile (« reverse micelle »)	28
1.2.2.3.3	Synthèses hydrothermales ou solvothermales	29
1.2.2.3.4	Synthèse assistée par plasma d'arc électrique rampant (glidarc).....	30
1.2.2.3.5	Méthode de co-précipitation.....	31
1.3	Huiles végétales	33
1.3.1	Composition de la fraction saponifiable.....	34
1.3.2	Acides gras et nomenclature usuelle des acides gras	35
1.3.3	Cas particulier de l'huile de palmiste	36
1.3.3.1	Historique.....	36
1.3.3.2	Consommation de l'huile de palmiste et de l'huile de palme au Cameroun	40
1.3.3.3	Le palmier et la noix de palme.....	41
1.3.3.4	Extraction de l'huile de palmiste	42
1.3.3.5	Composition et propriétés de l'huile de palmiste	43
1.3.3.6	Utilisation de l'huile de palmiste	45
1.4	Techniques de caractérisation.....	46
1.4.1	Dosage pH-métrique.....	47
1.4.2	Spectroscopie à émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	48
1.4.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	49
1.4.4	Chromatographie en phase gazeuse (GC)	50
1.4.5	Analyse thermogravimétrique (TGA)	51
1.4.6	Diffraction des rayons X (XRD)	53
1.4.7	Analyse dispersive en énergie couplée à la microscopie à balayage (EDX-SEM)	54
1.4.8	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS).....	56
1.4.9	Spectrométrie des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	57
1.4.10	Microscopie électronique en transmission (TEM)	58
1.5	Généralités sur le magnétisme	59
1.5.1	Origine du magnétisme	59
1.5.2	Ferrimagnétisme	61
1.5.3	Ferromagnétisme et Antiferromagnétisme.....	63
1.5.4	Domaines magnétiques et cycle d'hystérésis	67

Table des matières

1.5.5	Anisotropie magnétique	70
1.5.5.1	Anisotropie magnétocristalline	70
1.5.5.2	Anisotropie magnétoélastique.....	71
1.5.5.3	Anisotropie de forme	72
PARTIE II: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....		73
2 METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION		75
2.1	Réactifs utilisés	75
2.2	Synthèse du ligand carboxylate	75
2.2.1	Extraction de l'huile de palmiste.....	75
2.2.2	Obtention et dosage des carboxylates de potassium	77
2.3	Méthode de synthèse de carboxylates métalliques (précurseurs)	78
2.3.1	Carboxylates de lanthane.....	82
2.3.2	Carboxylates de cobalt-lanthane et de fer-lanthane	84
2.3.3	Récapitulatif du procédé de synthèse	86
2.4	Caractérisation des carboxylates métalliques	88
2.4.1	Analyse ICP-AES.....	88
2.4.2	Analyse Infra Rouge.....	89
2.4.3	Chromatographie en phase gazeuse	89
2.4.4	Analyse TGA/DTG	91
2.5	Caractérisation des oxydes métalliques	92
2.5.1	Analyse XRD sur poudre	92
2.5.2	Analyse EDX-SEM	93
2.5.3	Analyse XPS.....	94
2.5.4	Analyse ToF-SIMS	95
2.5.5	Analyse TEM	96
2.5.6	Analyse magnétique (SQUID)	96
PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS		99
3 OBTENTION ET CARACTÉRISATION DES OXYDES MIXTES DE COBALT-FER		101
3.1	Aspect physique des carboxylates de cobalt-fer obtenus par synthèse la voie 1 et par la voie 2	101
3.2	Caractérisation du ligand carboxylate.....	103
3.2.1	Profil des acides gras dans l'huile de palmiste.....	103
3.2.2	Dosage des carboxylates	104
3.3	Caractérisation des carboxylates de fer-cobalt (précurseurs) .	106
3.3.1	Analyse FTIR	106

Table des matières

3.3.2	Analyse chromatographique.....	110
3.3.3	Analyse TGA/DTG	112
3.3.4	Analyse ICP.....	115
3.4	Analyses des produits de décomposition	116
3.4.1	Analyse FTIR	116
3.4.2	Analyse EDX.....	118
3.4.3	Analyse XRD sur poudre	119
3.4.4	Analyse Raman.....	123
3.4.5	Analyse XPS.....	125
3.4.6	Analyse ToF-SIMS	129
3.4.7	Imagerie TEM	140
4	ETUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES	
	OXYDES DE COBALT-FER.....	145
4.1	Oxyde de cobalt non dopé (Co_3O_4).....	146
4.2	Oxyde de cobalt contenant de faible pourcentage de fer [$(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$, $x = 0,01 ; 0,02 ; 0,03$ et $0,04$]	152
4.3	Oxyde de cobalt contenant des proportions élevées de fer	158
5	OBTENTION ET CARACTÉRISATION DU La_2O_3, DU	
	LaFeO_3 ET DU LaCoO_3.....	167
5.1	Obtention et caractérisation de l'oxyde de lanthane (La_2O_3)..	167
5.1.1	Caractérisation des carboxylates de lanthane provenant de l'huile de palmiste	167
5.1.1.1	Analyse FTIR.....	167
5.1.1.2	Analyse TGA/DTG.....	169
5.1.2	Caractérisation des produits de décomposition	173
5.1.2.1	Analyse XRD	173
5.1.2.2	Images SEM des produits de décomposition thermique	177
5.2	Obtention et caractérisation de LaCoO_3 et LaFeO_3	179
5.2.1	Caractérisation des carboxylates de cobalt-lanthane et de fer-lanthane.....	179
5.2.1.1	Aspect physique	179
5.2.1.2	Analyse FTIR.....	180
5.2.1.3	Analyse TGA/DTG.....	183
5.2.2	Caractérisation des oxydes LaCoO_3 et LaFeO_3	187
5.2.2.1	Analyse XRD	187
5.2.2.2	Analyse EDX	189
5.2.2.3	Analyse SEM	190
	CONCLUSION GÉNÉRALE	195

Table des matières

ANNEXE 1 : Etablissement de la formule de passage des pourcentages massiques (ou rapport massique) vers les rapports atomiques (ICP).....	203
Annexe 2 : Température de calibration du four.....	207
ANNEXE 3 : Liste de publications & attestations de participation aux conférences.....	211
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	223

LISTE DES ABREVIATIONS

ABRÉVIATIONS	DESCRIPTIONS
ICP-AES	“Inductively coupled plasma-Atomic emission spectroscopy” (spectroscopie à émission atomique avec plasma à couplage inductif).
FTIR	Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier.
TGA	Analyse thermogravimétrique.
DTG	Dérivée de l’Analyse thermogravimétrique.
XRD	Diffraction des rayons X.
SEM	Microscopie électronique à balayage.
TEM	Microscopie électronique en transmission.
XPS	« X-ray photoelectron spectroscopy » (Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X).
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device.
Echantillon S	Echantillon contenant le cobalt et le fer obtenu par synthèse par la voie 1.
Echantillon S’	Echantillon contenant le cobalt et le fer obtenu par synthèse par la voie 2.
Laoct	Echantillon contenant le lanthane et utilisant l’octanoate comme ligand.
LaFe(voie 1)	Echantillon contenant le lanthane et le fer, obtenu par synthèse par la voie 1.

Liste des abréviations

LaFe(voie 2)	Echantillon contenant le lanthane et le fer, obtenu par synthèse par la voie 2.
LaCo(voie 1)	Echantillon contenant le lanthane et le cobalt, obtenu par synthèse par la voie 1.
LaCo(voie 2)	Echantillon contenant le lanthane et le cobalt, obtenu par synthèse par la voie 2.
dedtc	Diethyldithiocarbamate.
oct	Octanoate.
ZFC	Zero Field Cooling.
FC	Field Cooling.
PORIM	Palm Oil Research Institute of Malaysia.
MS	Mass Spectroscopy

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Les principaux acides gras dans les huiles végétales.	36
Tableau 1.2: Composition de l'huile de palmiste en pourcentage massique.....	44
Tableau 1.3: Perméabilité μ_r et température de curie T_C de certains éléments ferromagnétiques.	64
Tableau 2.1: Proportions des sels métalliques utilisés lors de la synthèse des carboxylates de fer-cobalt (précurseurs) par la voie 1.....	80
Tableau 2.2: Proportions des sels métalliques utilisés lors de la synthèse des carboxylates de fer-cobalt (précurseurs) par la voie 2.....	81
Tableau 3.1: Comparaison du profil des acides gras de l'huile de palmiste extraite avec ceux de la littérature.	104
Tableau 3.2: Profil comparatif des carboxylates contenus dans les précurseurs et dans l'huile de palmiste.	111
Tableau 3.3: Comparaison entre les rapports molaires atomiques métalliques obtenus par ICP avec ceux attendus.....	116
Tableau 3.5: Comparaison du rapport métallique obtenu par les différentes techniques d'analyse.....	128
Tableau 4.1: Evolution des valeurs de M_s , M_r , H_c et H_{EB} avec la température de l'échantillon S'0.	152
Tableau 4.2: Température de Néel des échantillons S'0, S'1, S'2, S'3 et S'4 dans différents champs statiques.	155
Tableau 4.3: Paramètres ferromagnétiques de l'ensemble des échantillons.	164
Tableau 5.1: Résultats EDX des rapports métalliques La/Co et La/Fe.....	189

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1: Maille cristalline du Co_3O_4	12
Figure 1.2: Maille cristalline de l'oxyde de lanthane La_2O_3	15
Figure 1.3: Structure cubique de ABO_3	16
Figure 1.4: Schéma du dispositif utilisé par Gleiter.....	22
Figure 1.5: Modèle schématique de production de poudre ultrafine.....	24
Figure 1.6: Dispositif plasma avec buse expansible élaboré par Rao et al.....	25
Figure 1.7: Dispositif de « spray pyrolysis »	27
Figure 1.8 : Plasma d'arc électrique glissant utilisé par Acayanka et al.	31
Figure 1.9 : Composition des huiles végétales.....	34
Figure 1.10: Carte de localisation du palmier à huile au Cameroun.	38
Figure 1.11: Photo (a) palmier à huile ; (b) régime de noix de palme ; (c) noix de palme.....	42
Figure 1.12: Dispositif d'un dosage pH-métrique.....	47
Figure 1.13: Allure de quelques courbes de dosage pH- métrique.	48
Figure 1.14: Schéma du principe de l'analyse ICP-AES.	49
Figure 1.15: Principe de fonctionnement d'une analyse thermogravimétrique.....	52
Figure 1.16: Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	54
Figure 1.17: Principe de fonctionnement du ToF-SIMS.....	58
Figure 1.18: Schéma illustratif du principe de fonctionnement de la TEM.	59
Figure 1.19: Orientation des moments magnétiques des atomes dans un domaine magnétique.....	64
Figure 1.20: Orientation des moments magnétiques des atomes dans le MnO	66
Figure 1.21: Orientation des moments magnétiques dans différents types de matériaux.....	67
Figure 1.22: Domaines magnétiques et parois de Bloch d'un matériau ferromagnétique.	68
Figure 1.23: Cycle d'hystérésis.....	69

Figure 2.1: Procédure d'extraction de l'huile de palmiste.....	77
Figure 2.2: Diagramme décrivant le processus de synthèse de (Co_(1-x)Fe_x)₃O₄ par (a) la voie 1 et (b) la voie 2.....	88
Figure 3.1: Aspect physique des échantillons (a) S0, (b) S10, (c) S20 et (d) S30.	101
Figure 3.2: (a)Aspect physique de l'échantillon de carboxylate de fer synthétisé par la voie 1. (b) Résultante de la combinaison de couleurs.	102
Figure 3.3: Aspect physique des échantillons (a) S'0, (b) S'10; (c) S'20 et (d) S'30.	103
Figure 3.4: Dosage pH-métrique de la solution de carboxylate avec une solution d'acide sulfurique.	105
Figure 3.5: Spectres FTIR des échantillons (a) S0, S10, S20, S30 et (b) S'0, S'10, S'20, S'30.	107
Figure 3.6: Coordination du groupe carboxylate avec le métal dans les carboxylates métalliques	109
Figure 3.7: Courbes TGA and DTG des échantillons (a) S0, S10, S20, S30 et (b) S'0, S'10, S'20, S'30.....	113
Figure 3.8: Spectres IR des échantillons (a) S0, S10, S20, S30 calcinés à 400 °C et (b) S'0, S'10, S'20, S'30 calcinés à 600 °C.	117
Figure 3.9: Pics de diffraction des échantillons (a) S1, S2, S3, S4, S10, S20, S30 et (b) S'1, S'2, S'3, S'4, S'10, S'20, S'30.....	120
Figure 3.10: Variation du paramètre de maille et de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de fer.....	122
Figure 3.11: Spectres Raman des échantillons S0, S1, S2, S3, S4, S10, S20 et S30.....	124
Figure 3.12: Spectres à haute résolution des raies Co 2p et Fe 2p des échantillons (a & b) S0, S10, S20, S30 et (c & d) S'0, S'10, S'20, S'30.	126
Figure 3.13: Comparaison des spectres partiels des ions négatifs pour les échantillons contenant un pourcentage molaire de 0 % et 20 % de fer, obtenus par synthèse par (a) la voie 1 et (b) par la voie 2.....	130
Figure 3.14: Spectres partiels des ions négatifs pour les échantillons S0 et S20 montrant les pics de (a) FeCoO₃⁻ et de (b) FeCoO₄⁻. Les intensités de pics sont normalisées par rapport à la somme totale des intensités de pics.	132

Figure 3.15: Variation de l'intensité des pics FeCoO_3^- et FeCoO_4^- normalisés à l'intensité totale des ions secondaires en fonction du pourcentage de fer des échantillons obtenues par synthèse par (a) la voie 1 et (b) la voie 2.....	134
Figure 3.16: Variation de l'intensité normalisée des pics $\text{Fe}_2\text{CoO}_4^-$, $\text{FeCo}_2\text{O}_4^-$, $\text{Fe}_2\text{CoO}_3^-$, $\text{FeCo}_2\text{O}_3^-$ normalisés à l'intensité totale avec l'augmentation du fer dans les échantillons obtenus par(a) la voie 1 et (b) la voie 2.	136
Figure 3.17: Spectres partiels des ions négatifs montrant le pic Fe_4O_4^- pour les échantillons obtenus par synthèse (a) par la voie 1 (S0, S10, S20, S30) (b) par la voie 2 (S'0, S'10, S'20, S'30).....	138
Figure 3.18: Rapport des intensités $\text{FeO}_2^-/(\text{FeO}_2^- + \text{CoO}_2^-)$ avec l'augmentation du fer pour les produits obtenus par synthèse par la voie 1 et par la voie 2.....	139
Figure 3.19: Images TEM des échantillons S0, S10, S30 et S'0, S'10, S'20.....	141
Figure 4.1: Variation de l'aimantation avec la température en ZFC et FC pour l'échantillon S'0 dans un champ magnétique de 20 Oe, 50 Oe et 100 Oe.....	146
Figure 4.2: Boucles d'hystérèse de l'échantillon S'0 : (a) à 1,8 K; 10 K; 100 K; 300 K (b) à 10 et 100 K en ZFC et en FC.	148
Figure 4.3: Variation de l'aimantation des échantillons S'1, S'2, S'3 et S'4 en fonction de la température dans un champ statique de 20, 50 et 100 Oe.	153
Figure 4.4: Comparaison de l'aimantation des échantillons S'0, S'1, S'2, S'3, S'4 en fonction de la température dans un champ statique de 1000 Oe.	156
Figure 4.5: Boucles d'hystérèse des échantillons S'0, S'1, S'2, S'3, S'4 à (a) 10 K et à (b) 300 K.	157
Figure 4.6: Aimantation des échantillons S'0, S'2, S'4, S'10, S'20 et S'30 en fonction de la température dans un champ statique de 1000 Oe.....	159
Figure 4.7: Variation du champ d'anisotropie d'échange avec le pourcentage de fer en dessous (10 K) et au- dessus (100 K) de la température de Néel.....	161
Figure 4.8: Boucles d'hystérèse des échantillons S'0, S'10, S'20 et S'30 à (a) T = 10 K et à (b) T = 100 K.	163

Figure 5.1: Spectre IR des précurseurs La(voie 1), La(voie 2) et Laoct.....	168
Figure 5.2: (a) Courbes TGA et DTG des échantillons La(voie 1), La(voie 2) et Laoct ; (b) TGA et DTG de Laoct ; (c) TGA et DTG de La(voie 2) ; (d) TGA et DTG de La(voie 1).....	171
Figure 5.3: Pics de diffraction des échantillons Laoct, La(voie 2) et La(voie 1), calcinés dans un four à moufle.....	173
Figure 5.4: Diffractogrammes de l'échantillon (a) Laoct et (b) La(voie 1) décomposé thermiquement dans un four à moufle et dans un four circulaire.	175
Figure 5.5: Diffractogramme de La(voie 1) calciné à 500 °C dans le four cylindrique.....	177
Figure 5.6: Image SEM des précurseurs La(oct), La(voie1) et La(voie2) calciné à 800 °C.	178
Figure 5.7: Couleur du précipité obtenu (rose) 1 jour après synthèse, (vert) 3 jours après synthèse.	180
Figure 5.8: Spectres FTIR des carboxylates de (a) LaCo et (b) LaFe obtenus par synthèse par la voie 1 (en noir), la voie 2 (en rouge) et la voie 2 purifiée à l'hexane (en vert).	181
Figure 5.9: Thermogrammes de l'échantillon (a) LaCo(voie 1) et LaCo(voie 2) ; (a1) LaCo(voie 1) ; (a2) LaCo(voie 2) ; (b) LaFe (voie1) et LaFe(voie 2) ; (b1) LaFe(voie 1) ; (b2) LaFe(voie 2).	185
Figure 5.10: Diffractogrammes des produits de décomposition thermique des échantillons (a) LaCo(voie 1) et LaCo(voie 2) ; (b) LaFe(voie 1) et LaFe(voie 2).....	188
Figure 5.11: Aspect physique des échantillons LaFe(voie 1) et LaFe(voie 2).	190
Figure 5.12: Image SEM des produits de calcination de LaFe(voie 1) et LaFe(voie 2).....	191

RESUME

La synthèse verte occupe de plus en plus une place importante dans la chimie des matériaux. L'utilisation des réactifs de source naturelle et renouvelable pour la synthèse des matériaux de plus en plus demandée dans les technologies modernes, constitue un enjeu majeur dans le développement durable. Ainsi, dans le cadre de cette thèse les oxydes métalliques à structure spinelle $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ avec $x \leq 0,2$ et $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ avec $x \geq 0,2$, à structure hexagonale La_2O_3 , et à structure pérovskite LaCoO_3 et LaFeO_3 , ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation en calcinant des précurseurs métallo-organiques obtenus par réaction entre une solution contenant les ions métalliques correspondants et une autre contenant les carboxylates issus de l'huile de palmiste provenant du Cameroun. La solution de carboxylate a été obtenue par la réaction de saponification sous reflux entre un excès d'huile de palmiste et de l'hydroxyde de potassium. Le dosage pH-métrique de cette solution atteste de la présence des ions hydroxydes, en plus des ions carboxylates, quelle que soit la durée de la réaction de saponification. Les précurseurs métallo-organiques ont été obtenus par réaction entre les ions métalliques correspondants et la solution de carboxylate utilisée telle quelle (1^{ère} méthode de synthèse) ou après neutralisation (2^{ème} méthode de synthèse) des ions hydroxydes restant par une solution d'acide nitrique.

Tandis que l'analyse FTIR atteste de la présence des groupements carboxylates dans les précurseurs métallo-organiques, la chromatographie en phase gazeuse confirme que les carboxylates dans

Résumé

les précurseurs sont dans les mêmes proportions que ceux contenus dans l'huile. L'analyse thermogravimétrique a montré qu'en utilisant la solution de carboxylate sans neutralisation préalable des ions hydroxydes d'une part et avec neutralisation de ces derniers d'autre part, les oxydes mixtes de cobalt-fer sont obtenus à partir de 400 °C et de 600 °C respectivement. Les oxydes métalliques contenant l'élément lanthane sont tous obtenus à partir de 800 °C, à cause de la transition probable de ces précurseurs lors de la décomposition thermique par une phase stable d'oxycarbonate de lanthane La_2CO_3 . Tous les oxydes ont été identifiés par la XRD.

Pour les oxydes de cobalt fer à structure spinelle, tandis que l'ICP-AES et l'EDX confirment que le rapport métallique cobalt fer sont dans les proportions exactes, la XRD, la TEM et la ToF-SIMS montrent qu'on obtient des nanoparticules d'oxyde de cobalt mixte $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ pour $x \leq 0,2$ et des nanocomposites $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pour $x \geq 0,2$ avec une taille comprise entre 12 nm et 32 nm. La XPS et ToF-SIMS attestent d'une tendance pour le fer à se fixer plus en surface que dans le cœur du matériau à structure spinelle obtenu par la 2^{ème} méthode de synthèse. Le Co_3O_4 obtenu par la 2^{ème} méthode de synthèse montre en plus d'un comportement antiferromagnétique, un comportement ferromagnétique dû à la rupture de symétrie des atomes à la surface. Ce comportement ferromagnétique s'accroît avec l'augmentation de fer (10, 20 ou 30%).

Pour les oxydes contenant le lanthane, les analyses XRD et SEM montrent qu'en utilisant les carboxylates provenant de l'huile de palme d'origine naturelle comme source de ligand ou l'acide octanoïque d'origine synthétique de structure similaire, l'oxyde de

Résumé

lanthane La_2O_3 est obtenu en transitant dans chaque cas par une phase de La_2CO_5 . Bien que l'aspect physique du LaFeO_3 obtenu par la 1^{ère} et la 2^{ème} méthode soit très différente, la XRD et l'EDX confirment l'obtention d'une phase unique dans les proportions métalliques exactes. Ces analyses montrent également que l'obtention d'une phase unique de LaCoO_3 n'est pas possible en utilisant la 2^{ème} méthode de synthèse.

Ce travail montre qu'il est possible d'utiliser l'huile de palmiste, et les autres huiles de manière générale, comme source de ligand pour la synthèse des oxydes métalliques aux structures diverses.

ABSTRACT

Green synthesis is becoming an increasingly important part of materials chemistry. The use of reagents from natural and renewable sources for the synthesis of materials, which are increasingly needed in modern technologies, is a major issue in sustainable development. Thus, in the context of this thesis, some metal oxides with spinel structure $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ with $x \leq 0.2$ and $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ with $x \geq 0.2$, hexagonal structure La_2O_3 , perovskite structure LaCoO_3 and LaFeO_3 were synthesized by the co-precipitation method. This method involves the calcination of the precursors obtained after the reaction between solutions of metallic salts and a carboxylate solution coming from palm kernel oil. Palm Kernel oil has been extracted from dried palm kernel by crushing, squeezing and filtration. The saponification reaction under reflux between the obtained oil and potassium hydroxide solution leads to the solution of carboxylates. The pH-metric titration shows that in addition to the carboxylates, hydroxide ions remain in the solution, regardless of the duration of the saponification time. The precursors are obtained by the reaction between the desired metal salt solution and the carboxylate solution, used as it is (1st synthesis method) or after neutralization of the remaining hydroxide ions (2nd synthesis method) with a nitric acid solution.

While the characterization of the precursors by FTIR analysis attests the presence of the carboxylate group, the GC analysis confirms that their proportion is the same as in the oil. The thermal decomposition temperature of the precursors containing cobalt and iron obtained by the 1st synthesis method was estimated at 400 °C and that

Abstract

obtained by the 2nd synthesis method at 600 °C. On the other hand, the precursors containing the element lanthanum were calcined at 800 °C because during the process, they are transformed into a very stable phase of lanthanum dioxycarbonate $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. All the metal oxides obtained were identified by XRD analysis.

For metal oxides with spinel structure (mixed cobalt iron oxide nanoparticles), ICP-AES and EDX analyzes confirm that the metal ratios are in the exact proportion while the XRD, ToF-SIMS, and SEM analyzes show that iron doped cobalt oxide $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ nanoparticles for $0 \leq x < 0,2$ and a biphasic $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite material for $x > 0,2$ are produced, ranging in size from 12 and 32 nm. The XPS analysis reveals that the Fe/Co ratio is higher at the surface material than in the bulk for the samples obtained by the 2nd synthesis method. The cobalt oxide Co_3O_4 nanoparticles obtained by the 2nd synthesis method exhibit an antiferromagnetic phase contribution and an unusual ferromagnetic contribution due to the surface defects of the material. The presence of both antiferromagnetic and ferromagnetic phases gives rise to an exchange bias effect.

For oxides containing the lanthanum element, the EDX and SEM analyzes show that using carboxylates from palm kernel or octanoate from synthetic sources, lanthanum oxide La_2O_3 is obtained by thermal decomposition of the corresponding metallo-organic precursors at the same temperature with lanthanum dioxycarbonate as phase transition. Although the physical appearance of the decomposition products of the iron lanthanum carboxylate from the 1st and 2nd synthesis is quite different, XRD and EDX analyzes attest that only one phase of LaFeO_3 is obtained in each case with the exact

Abstract

metallic proportion. In contrast to the 1st method synthesis, it is not possible to obtain a single phase of LaCoO_3 by the 2nd synthesis method, an additional phase of La(OH)_3 is formed.

This work shows that it is possible to use palm kernel oil, and by extension, any other vegetable oil source, as a green, renewable and sustainable source of ligand for the synthesis of metal oxides of various crystal structures.

INTRODUCTION GENERALE

Les nanomatériaux sont des matériaux ayant une, deux ou les trois dimensions à l'échelle nanométrique. La science de la fabrication, de la caractérisation et des applications potentielles des matériaux à l'échelle nanométrique constituent la nanotechnologie [1]. Elle s'est développée de manière explosive ces trois dernières décennies. Ce domaine a mûri si rapidement qu'il est difficile de trouver une partie d'un sujet technique où l'utilisation des nanomatériaux n'a pas été explorée au moins dans une mesure préliminaire [2]. Il s'agit d'un domaine véritablement interdisciplinaire couvrant la physique, la chimie, la biologie, les matériaux et l'ingénierie. Au vu de leur utilité, les nanomatériaux sont très fabriqués, l'impact environnemental de cette fabrication est élevé. L'une des caractéristiques importantes des nanomatériaux réside en leur propriété ajustable en fonction de leur taille et de leur forme. Au fur et à mesure que la taille du matériau diminue, sa surface spécifique augmente, modifiant de manière significative les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et catalytiques [3]. Ainsi, dans le but de contrôler leurs propriétés, de nombreuses techniques ont été développées pour leur synthèse. Certaines techniques ont recours à des procédés physiques de transformation, d'autres à des procédés chimiques, et d'autres encore ont recours à la combinaison des deux procédés. Parmi les méthodes élaborées pour la synthèse des nanoparticules, on trouve notamment les processus en phase vapeur, la précipitation en solution et les processus à l'état solide. Ces méthodes englobent la synthèse à l'état solide (« solid state synthesis »), la condensation des nanoparticules dans un gaz inerte, la synthèse des nanoparticules par plasma, par la flamme, par « spray- pyrolysis », par le procédé sol-gel, par micro-émulsion

(« reverse micelle »), par la synthèse hydrothermale ou solvothermale, et par co-précipitation. La co-précipitation est l'une des plus simples et moins coûteuses parmi les méthodes de synthèse existantes. Elle ne nécessite pas d'équipement spécial ayant recours au vide poussé ou au système de contrôle strict de température. Son principe global repose sur l'obtention des nanoparticules d'oxydes métalliques et d'oxydes métalliques mixtes par décomposition thermique de précurseurs organo-métalliques obtenus par réaction d'ions métalliques avec des ligands organiques. Concernant les ligands organiques, de nombreux ligands O-donneurs ont été rapportés dans la littérature, tels que les oxalates, les malonates, les succinates, les octanoates, les acetylacetonates. Ils sont généralement d'origine synthétique alors qu'on peut en trouver dans notre environnement proche, plus particulièrement dans les plantes. De ce fait, ils pourraient constituer une source verte, renouvelable et écologique de ligand.

L'utilisation de diverses ressources de notre environnement appartenant au monde vivant telles les algues, les microorganismes (les bactéries, les champignons), les autres molécules biologiques (l'amidon, l'œuf, l'albumine, la gélatine), et les plantes pour la fabrication des nanomatériaux est connue sous le nom de synthèse verte. Ces diverses entités contiennent des composés tels que les acides aminés, les anthraquinones, les enzymes, les minéraux, les vitamines, les polysaccharides, les acides salicyliques et les stérols [4]. Ces derniers agissent comme des chélates, agents réducteurs, ou des surfactants autour des ions métalliques contenus dans une solution pour former un composé métallo-organique dont la calcination aboutit à l'oxyde métallique désiré. Contrairement aux champignons [5,6], bactéries [7], et

algues [8], la proportion des études relatives à l'utilisation des plantes (les feuilles, les tiges, les feuilles et les fruits) pour la synthèse des nanomatériaux dans la littérature est plus élevée. Hou et al. utilisent les extraits de feuilles de *ziziphora clinopodioïde Lam* [9], kharade et al. utilisent les extraits de feuilles de d'hibiscus cannabinus [10], pour la synthèse des nanoparticules de cobalt. Mandru et al. utilisent les extraits de fruits de *tamarind* pour la synthèse de nanostructures d'aluminate de cobalt CoAl_2O_4 [11]. Nguefack et al. utilisent les extraits de fruits de carambola averrhoa pour la synthèse de l'oxyde de fer, cobalt, nickel, zinc et cuivre. Dwivedi et al., Saeed et al., Kombaiah et al., Khalil et al., Matinise et al., Dewi et al., Anuradha et al., Hafeez et al., Fallahi et al., Akhlaghi et al., utilisent respectivement les extraits de feuilles de *chenopodium album* [12], d'*helianthus annuus* [13], de *vitio vinifere* [14], de *sageretia thea* [15], de *Moringga oleifera* [16], de *Euphorbia heterophylla L.* [12], de thé vert *camelia sinensis* [17], de *populus ciliata* [18], de *cirsium vulgare* [19], de *Trigonella foenumgraceum L.* [20], pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Kadhakrishnan et al. utilisent les extraits de feuilles d'*Acalypha hispida* pour la synthèse des nanoparticules d'argent [21], Wardani utilise les feuilles de conyzoides L. pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de nickel NiO [22].

Parmi ces ligands d'origine naturelle, les acides gras sont les principaux constituants de toutes les huiles végétales. Ils s'y retrouvent sous la forme des triglycérides. Ils pourraient être libérés en solution afin de servir comme ligand O-donneur pour la synthèse des nano cristaux d'oxydes métalliques simples et d'oxydes métalliques mixtes par réaction avec les ions métalliques cibles. Parmi les oxydes

métalliques, ceux qui cristallisent dans une structure spinelle et dans une structure pérovskite ont largement été discutés dans la littérature. Autant d'efforts dans l'étude de ces matériaux se justifient par les propriétés qu'ils exhibent.

La famille des pérovskites regroupe des matériaux aux propriétés diélectriques, optiques et photoluminescentes, ferroélectriques, supraconductrices, piézo-électriques, catalytiques et résistance magnétique géante [23]. Parmi eux, les matériaux à structure pérovskite à base de lanthane tel que le LaFeO_3 , mais surtout le LaCoO_3 ont longuement été commentés dans la littérature. Bien que son activité catalytique ait été rapportée dans la littérature [24], c'est surtout en tant que candidat pour une potentielle utilisation comme électrode à combustible solide que ce dernier a été très tôt reconnu [25]. L'influence de la substitution de ses sites métalliques par des hétéroatomes tel que le Ni, Sr, Ca a été également étudiée.

Parmi les matériaux à structure spinelle, l'oxyde de cobalt Co_3O_4 est pratiquement une référence. Il cristallise dans une structure spinelle normale. Il a été très étudié ces récentes années, entre autres, dans le domaine de la photo catalyse, de la catalyse, du magnétisme, des capteurs de gaz ou d'électrodes de batteries. Il a également été étudié dans un but pédagogique, afin de comprendre le rôle de chaque site métallique dans les propriétés des matériaux spinelles. A cet effet, de nombreux travaux mentionnant la substitution des atomes de cobalt dans l'un des sites du Co_3O_4 par un autre atome (Mg^{2+} and Ni^{2+} [26], Fe^{3+} [27-29], Mn [29,30], Cd [31], Cu [32], Pd [33], Mo[34]) tout en maintenant la structure cristalline ont été publiés et l'influence sur les propriétés de cette dernière étudiée.

Entre les systèmes d'oxydes métalliques plus haut cités qui cristallisent dans une structure spinelle ($\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$) et dans une structure pérovskite (LaCoO_3 , LaFeO_3) se trouve l'oxyde de lanthane La_2O_3 qui cristallise dans une structure hexagonale. Il est utilisé dans les convecteurs des gaz d'échappement [35], comme catalyseur lors de la réaction de décomposition des NO_x [36], comme matériau à haute constante diélectrique [37], comme un filtre optique [38]. Ses activités antioxydante, anti-inflammatoire, anti-diabétique ont été reportées dans la littérature [39].

La motivation de ce travail réside en la réduction de l'impact environnemental lié à la fabrication des nanomatériaux au vu de leur grande utilité dans des domaines technologiques divers. L'une des solutions passe par l'utilisation des ressources renouvelables. Dans le cadre de ce projet, il est question de valoriser les ressources locales naturelles au travers de la synthèse des nanomatériaux par la méthode de co-précipitation en utilisant l'huile de palmiste. Les huiles végétales ont été ciblées parce qu'elles sont presque entièrement constituées de triglycérides (~98 – 99 %) et par ricochet d'acides gras (~90%). Le choix de l'huile de palmiste trouve son origine dans le fait qu'elle n'est pas utilisée dans l'alimentation dans notre pays le Cameroun. Le but de ce travail est de montrer qu'il est possible d'utiliser des ligands O-donneurs d'origine végétale, en l'occurrence des carboxylates provenant de l'huile de palmiste, pour la synthèse des matériaux de structure spinelle, pérovskite ou hexagonale par la méthode de précipitation. De manière spécifique, il s'agira

- de synthétiser les oxydes mixtes de cobalt fer $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$

- de synthétiser la cobaltite de lanthane LaCoO_3 et la ferrite de lanthane LaFeO_3
- de comparer les ligands O-donneurs, l'un d'origine naturelle, les carboxylates provenant de l'huile de palmiste, et l'autre de structure similaire et d'origine synthétique, les ions octanoates, au travers de la synthèse de l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

Concrètement, la méthode de travail utilisée passera par les étapes suivantes :

- 1^{ère} étape : Extraire l'huile de palmiste des noix de palmiste.
- 2^{ème} étape : Libérer les carboxylates en solution par la saponification de l'huile.
- 3^{ème} étape : Synthétiser les précurseurs métallo-organiques par réaction entre les carboxylates libérés en solution et nos métaux cibles (cobalt, fer, lanthane).
- 4^{ème} étape : Obtenir les oxydes par décomposition thermique des précurseurs métallo-organique.

Le premier chapitre de ce travail est consacré à la revue de la littérature sur les différentes techniques de synthèse, sur l'huile de palmiste et sur nos matériaux cibles à savoir le Co_3O_4 , le La_2O_3 , le LaCoO_3 et le LaFeO_3 . Le principe de fonctionnement des différentes techniques de caractérisation y sera également établi.

Le deuxième chapitre présentera les différentes expérimentations menées, de l'extraction de l'huile de palmiste à l'obtention des oxydes métalliques cibles. Les procédés de caractérisation de ces derniers y seront également présentés.

Introduction Générale

Le troisième chapitre portera sur les résultats de la caractérisation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde mixte de cobalt fer.

Le quatrième chapitre présentera les propriétés magnétiques des oxydes mixtes de cobalt-fer obtenus.

Le cinquième et dernier chapitre présentera les résultats de la synthèse de l'oxyde de lanthane, de la cobaltite de lanthane et de la ferrite de lanthane.

PARTIE I : REVUE DE LA LITTERATURE

1. REVUE DE LA LITTERATURE

1.1 Les systèmes d'oxydes métalliques : Co_3O_4 , LaCoO_3 , LaFeO_3 et La_2O_3

1.1.1 L'oxyde de cobalt (Co_3O_4)

1.1.1.1 Structure

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un matériau semi-conducteur de type p, de couleur noire qui cristallise dans une structure spinelle normale avec un « band gap » optique compris entre 1,66 et 2,19 eV [40]. La structure spinelle dite normale, regroupe une famille de matériaux de formule générale AB_2O_4 où A représente un cation divalent, B un cation trivalent. Les cations divalents occupent les sites tétraédriques et les cations trivalents les sites octaédriques. La figure 1.1 donne une représentation de la maille de Co_3O_4 . Elle est constituée de 8 unités formulaires. Dans une maille, 32 atomes d'oxygène s'empilent dans une structure cubique à faces centrées qui délimitent les sites tétraédriques et les sites octaédriques. Les ions divalents Co^{2+} s'insèrent dans le 1/8^è des 64 sites tétraédriques et les cations trivalents Co^{3+} dans le 1/2 des 32 sites octaédriques.

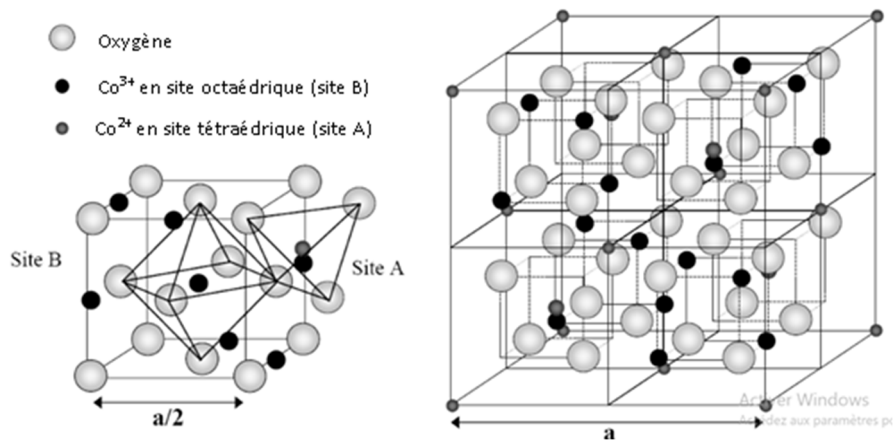


Figure 1.1: Maille cristalline du Co_3O_4 .

1.1.1.2 Synthèses, propriétés et applications

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est chimiquement et thermiquement stable. Il a été intensément étudié ces trois dernières décennies dans un but technologique à cause de ses propriétés, et dans un but pédagogique, comme une référence dans un essai de compréhension du rôle de chaque site cationique dans les propriétés des matériaux à structure spinelle.

Les propriétés de l'oxyde de cobalt sont nombreuses. Il est connu comme photo catalyseur [41], catalyseur dans la décomposition du N_2O [26], catalyseur dans la conversion du CO en CO_2 , capteur de gaz sélectif du CO [42], matériau absorbeur d'énergie solaire à haute température [43], électrode dans les couches minces des condensateurs [44], matériau magnétique et optique [45-47].

De nombreux travaux visant à substituer les ions de cobalt dans leur site tétraédrique ou octaédrique, tout en maintenant leur structure cristalline, ont été reportés dans la littérature. Ainsi de nombreux matériaux spinelles d'oxyde mixtes $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Fe}$ [27,47], Cu [32,48,49], Al [50], Zn [51], Cr [52], Mn [53], Mg [54,55], Ni [55-57], Pr, Sm, Tb [58], ont été reportés. Ces oxydes de cobalt mixtes peuvent être

considérés comme des matériaux stratégiques parce qu'ils permettent d'ajuster les propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques du Co_3O_4 [59]. Le degré x de substitution et le site préférentiel où s'effectue la substitution dépendent de plusieurs facteurs comprenant la nature de l'ion métallique et la méthode de synthèse. Angelov et al. publient les travaux sur la synthèse des spinelles de cuivre cobaltite $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [49]. Elles sont synthétisées par calcination à $350\text{ }^\circ\text{C}$ des nitrates métalliques correspondants. Ils observent la formation d'une nouvelle phase CuO lorsqu'on excède la quantité $x = 0,9$. Par contre en utilisant la même méthode, Mehandjiev et Nikolova-Zhecheva obtiennent des spinelles de NiCo_2O_4 , soit avec $x = 1$ [57]. Les travaux de Natsumi et al. sur la synthèse des spinelles de magnésium cobaltite MgCo_2O_3 établissent qu'il n'est pas possible de les obtenir par calcination des oxydes métalliques correspondants [54]. C'est l'évaporation de la solution contenant les nitrates métalliques correspondants, suivi de la calcination du résidu déposé à $700\text{ }^\circ\text{C}$, puis à $800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h qui conduit au produit désiré. Alors que la méthode de synthèse utilisée par Natsumi Kamioka n'a pas permis d'obtenir le MgCo_2O_3 , Meena et al. l'utilisent pour la synthèse des spinelles de $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1-1,0$) par calcination à $850\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h des oxydes métalliques correspondants [53]. Kwang et al. rapportent la synthèse des spinelles $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ pour $x = 0-2$, par calcination à $800\text{ }^\circ\text{C}$ d'un substrat sur lequel est déposé par «spin coating», un mélange d'acétate de cobalt et de nitrate de fer dissout dans du 2-méthoxyéthanol. De même, en utilisant la méthode de co-précipitation, Gengnan et al. obtiennent des spinelles de $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

pratiquement pour tout x en utilisant comme agent précipitant l'oxalate [27].

1.1.2 L'oxyde de lanthane (La_2O_3)

1.1.2.1 Structure

L'oxyde de lanthane La_2O_3 cristallise dans un système hexagonal de paramètres $a = 387,50 \text{ pm}$ et $c = 603,13 \text{ pm}$. Il appartient au groupe d'espace $P\bar{3}m1$. Il y a une unité formulaire de La_2O_3 par maille. Chaque atome de lanthane est entouré par 7 atomes d'oxygène. La figure 1.2 donne une représentation de la maille de La_2O_3 obtenue de la référence [60]. Les atomes d'oxygène les plus proches du lanthane sont au nombre de 3 et situés à $2,38 \text{ \AA}$, 1 atome d'oxygène est situé à $2,45 \text{ \AA}$ et les 3 derniers atomes d'oxygène sont situés à $2,72 \text{ \AA}$. Les atomes d'oxygène de la maille de l'oxyde de lanthane ont deux types d'environnement différents. L'atome O (1) occupe les sites octaédriques (entouré par 6 atomes de La) et O (2) occupe les sites tétraédriques (entouré par 4 atomes de lanthane).

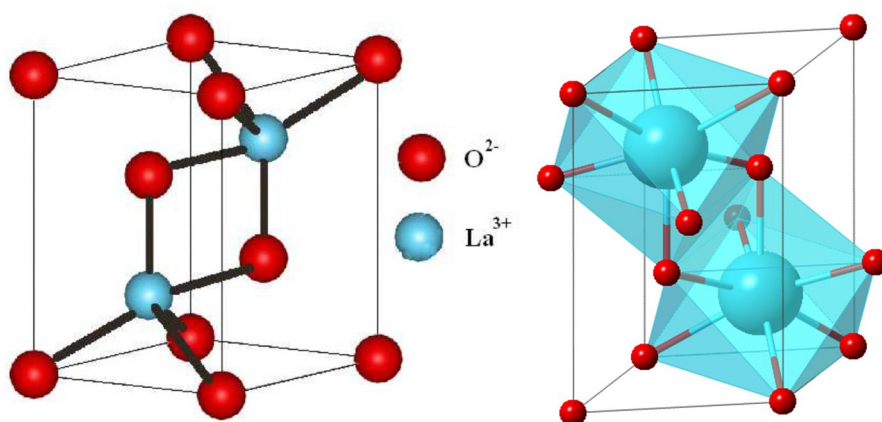


Figure 1.2: Maille cristalline de l'oxyde de lanthane La_2O_3 . Mise en exergue (à gauche) de la structure hexagonale et (à droite) des atomes d'oxygène entourant les atomes de lanthane.

1.1.2.2 Synthèses, propriétés et applications

L'oxyde de lanthane a été synthétisé par différentes méthodes dont la méthode sol-gel [61,62], la méthode hydrothermale [63,64], la méthode solvo-thermale [65], la méthode sono-chimique [66,67], la méthode de carbonation au dioxyde de carbone [68], la méthode par précipitation [69].

L'oxyde de lanthane est hygroscopique et instable dans l'air. Il s'hydrate facilement par simple contact avec l'air ambiant pour former de l'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$. Cette hydratation n'est pas totale et la phase de l'oxyde de lanthane reste majoritaire. L'hydroxyde de lanthane formé peut se carbonater partiellement au contact du dioxyde de carbone environnemental pour former une phase mixte de type $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ [70].

L'oxyde de lanthane possède des applications industrielles et technologiques. Il est utilisé dans les convecteurs des gaz d'échappement[35], comme catalyseur lors de la réaction de décomposition des NO_x [36], comme matériau à haute constante

diélectrique[37], comme un filtre optique [38]. L'oxyde de lanthane possède une activité antioxydante, anti-inflammatoire, anti-diabétique [39].

1.1.3 La cobaltite de lanthane (LaCoO_3) et la ferrite de lanthane (LaFeO_3)

1.1.3.1 Structure

Le LaCoO_3 et le LaFeO_3 cristallisent dans une structure de type pérovskite, de formule générale ABO_3 . La structure type pérovskite est cubique, avec les atomes métalliques des sites A légèrement plus gros que ceux des sites métalliques B. La figure 1.3b montre que leur réseau être décrit comme un empilement de 8 octaèdres $[\text{BO}_6]$, de sorte que les atomes B occupent les sommets d'un cube, l'atome A le centre du cube et chaque atome d'oxygène occupe le milieu de chaque arête du cube. Les sites A sont 12 fois coordonnés et les sites B sont 6 fois coordonnés à l'oxygène [23].

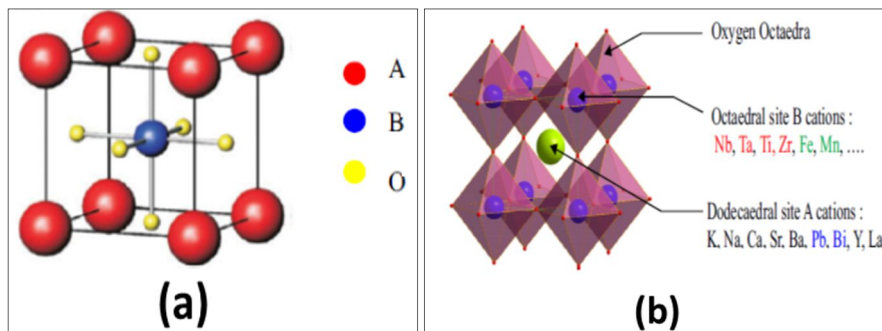


Figure 1.3: Structure cubique de ABO_3 : (a) atome B au centre du réseau, (b) atome A au centre du réseau

Cependant, de nombreux composés pérovskites connus présentent des distorsions conduisant à la formation de structures orthorhombiques, rhomboédriques, hexagonales et tétragonales [23].

1.1.3.2 Synthèses, propriétés et applications

La famille des pérovskites a été très étudiée depuis les années 1950. En plus d'être moins coûteuse, chimiquement et thermiquement stables [23], elle présente des propriétés remarquables du fait de leur nature chimique caractéristique telles que la présence des lacunes dans des sites métalliques et/ou ioniques ; La possibilité de plusieurs combinaisons de valence métallique possible I-V (KNbO_3), II-IV (CaTiO_3), III-III (LaCoO_3 , LaFeO_3) ; La distorsion des configurations cationiques (existence des états d'oxydations atypiques comme le Co^{4+} [25], Cu^{3+} [23] ; La possibilité de substitution partielle dans les sites métalliques A et/ou B conduit à une pléthore de possibilité de matériaux aux propriétés particulières telles que la supraconductivité, la piézoélectricité, la multi-ferroïcité, la magnétorésistance géante et l'activité catalytique. Parmi eux, LaBO_3 ($\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}$) a été très tôt reconnu comme candidat dans les piles à combustible à oxyde solide [25]. Ils ont été étudiés dans de nombreux domaines.

LaFeO_3 est connu comme un capteur chimique [23,71], un photocatalyseur [72-77], une électrode photocathode avancée pour la séparation de l'eau lorsqu'elle est combinée à une couche d'au [78], un catalyseur pour l'oxydation du CO [79], un catalyseur de réaction chimique [80], un catalyseur d'ozonation [81], un élément d'un composite $\text{LaFeO}_3/\text{CaTiO}_3$ pour antennes à résonateur diélectrique [82], une électrode pour pile à combustible solide [83], un adsorbant pour l'élimination de la pollution au mercure élémentaire Hg^0 [84].

LaCoO_3 est signalé comme catalyseur pour l'oxydation du NO et du Hg^0 [85], pour l'oxydation du N_2O [86], pour l'oxydation du CO et

des suies Diesel [87], un électro catalyseur pour l'oxydation du glycérol [88], un matériau d'électrode pour condensateurs [89], capteurs [90].

De nos jours, les travaux portant sur le LaCoO_3 ou le FeCoO_3 simple, ne sont plus fréquents dans la littérature. La plupart du temps, le lanthane La et/ou le cobalt Co, et/ou le fer Fe sont partiellement substitués dans leur site afin d'améliorer les propriétés desdits matériaux. On trouve par exemple le $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ et $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_x\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [25], , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [91]. Parmi les méthodes de synthèses utilisées pour obtenir le LaBO_3 ($\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}$), on peut citer la méthode hydrothermale [74,92], solvothermale [93], sol-gel [75,77,84,94-96], la méthode assistée par micro-onde [76,97], par combustion de solution [90], la méthode de co-précipitation [98].

Ainsi, on retrouve beaucoup de travaux dans la littérature sur la synthèse des matériaux en général. Autant d'énergie dépensée se justifie par les propriétés que présentent ces derniers. Ces propriétés varient en fonction de leur taille et de leur forme. Ces dernières dépendent de la méthode de synthèse utilisée. Cette information a donné lieu à l'invention de plusieurs méthodes de synthèse, visant à obtenir des nanoparticules aux propriétés particulières. Avant d'aborder les différentes techniques de synthèse des nanoparticules, il convient tout d'abord d'énumérer les différents types de nanomatériaux.

1.2 Nanomatériaux

1.2.1 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux ayant une, deux ou les trois dimensions comprises entre 1 ou 100 nm. Leur classification est fonction du critère utilisé tel que l'origine, la dimensionnalité, la morphologie, la composition, l'uniformité ou l'agglomération. Nous

restreindrons leur classification aux critères de leur origine et de leur composition.

1.2.1.1 Origine des nanomatériaux

On distingue les nanomatériaux naturels et ceux synthétisés.

Les nanomatériaux naturels sont les matériaux que l'on retrouve dans notre environnement et qui possèdent une taille nanométrique. Ils sont abondants et sont produits par de nombreux processus naturels tels que les réactions photochimiques, les éruptions volcaniques, les feux de forêt, l'érosion, les plantes et les animaux (perte de peaux et de cheveux). On trouve également les nanomatériaux résultant de l'activité humaine notamment ceux provenant de l'émission des véhicules, des industries, de la combustion du charbon.

Les nanomatériaux manufacturés sont ceux fabriqués par des processus industriels précis. Parmi eux, on peut citer les nanotubes et nanofibres de carbone, les nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques, les couches minces.

1.2.1.2 Composition chimique des nanomatériaux

En se basant sur la composition chimique, on distingue les nanomatériaux à base de carbone, de métaux, de dendrimères, et des composites.

Les nanomatériaux à base de carbone, ont le carbone comme unique élément chimique. On distingue ceux qui ont tendance à prendre une forme sphérique (les agrégats de noir de carbone, les fullerènes C_{60}), cylindrique (les nanotubes de carbone) ou en feuillets (graphène).

Les nanomatériaux à base de métaux ont le métal comme principal composant. Parmi eux, on distingue les nanoparticules

métalliques telles que ceux d'or, d'argent, les oxydes métalliques tels le TiO_2 , le ZnO et ceux confinés sous la forme de » quantum dots ».

Les dendrimères sont des molécules homogènes, symétriques, monodisperses et bien définies dont la structure s'apparente à celle des branches d'un arbre. La surface d'un dendrimère possède de nombreuses branches qui peuvent être modifiées afin de réaliser les fonctions chimiques spécifiques.

Les nanocomposites sont des matériaux ayant plusieurs phases dont au moins une a 1, 2 ou les 3 dimensions à l'échelle nanométrique. Les composites les plus communs sont les colloïdes les gels et les copolymères.

1.2.2 Synthèse des nanoparticules

Plusieurs méthodes ont été développées pour la synthèse des nanoparticules. Elles peuvent être toutes regroupées dans l'une des catégories suivantes : la synthèse à l'état solide, la synthèse en phase gazeuse et la synthèse par voie de précipitation en solution. Il existe des procédés qui combinent une ou plusieurs aspects de l'une de ces trois grandes catégories.

1.2.2.1 Synthèse à l'état solide

Cette technique de synthèse requiert une étape de traitement thermique suivi d'un broyage mécanique. Pour obtenir les oxydes métalliques mixtes avec cette méthode, on calcine les oxydes des métaux correspondants. Une variante consiste à calciner les nitrates métalliques correspondants. Les produits obtenus sont ensuite broyés par différentes méthodes. Il a été longtemps difficile d'obtenir des particules de taille inférieure à 100 nm avec cette technique. Avec

l'arrivée en industrie des moyens de broyage Netzsch LMZ-25ZETA II System and Dyno-Mill ECM, des nanoparticules de l'ordre de 30 nm ont été reportées [2].

Cette technique est l'une des plus anciennes utilisées pour la synthèse des oxydes mixtes. Malgré les multiples techniques de synthèse qui ont été développées, elle reste l'une des plus utilisées en industrie [2]. Les principaux inconvénients de cette technique sont : la présence des impuretés dans les nanoparticules obtenues, le manque de contrôle sur la distribution des particules, la difficulté d'obtenir les particules de taille et de forme précise.

1.2.2.2 Synthèse en phase gazeuse

Cette méthode de synthèse fait référence à la formation par condensation des nanoparticules de la phase gazeuse à la phase solide. Elle a été longtemps utilisée en industrie. Il existe plusieurs techniques se reposant sur ce principe : la condensation des nanoparticules dans un gaz inerte, la synthèse des nanoparticules par plasma, la synthèse des nanoparticules par combustion à la flamme, la synthèse par « spray pyrolysis ».

1.2.2.2.1 Condensation des nanoparticules dans un gaz inerte

Le principe de cette technique repose sur la vaporisation d'un bloc métallique par une source de chaleur dans une enceinte préalablement vidée d'air dans lequel on fait circuler un gaz inerte. Le contact entre la vapeur métallique et les molécules de gaz inerte conduit à un refroidissement efficace et une nucléation homogène. Une variante de ce procédé, représentée à la figure 1.4, a été élaborée par Gleiter en ajoutant au dispositif, un cylindre rotatif refroidi à l'azote (appelé « cold

finger ») au-dessus de l'échantillon à vaporiser [2]. Les vapeurs métalliques entraînées par le gaz inerte se condensent au contact du cylindre plus froid, sur lequel on collecte les nanoparticules métalliques formées. La taille des nanoparticules métalliques ou clusters est contrôlée par la vitesse d'évaporation et la pression du gaz inerte. Cette technique permet également d'obtenir des nanoparticules d'oxyde métallique en remplaçant le gaz inerte par du dioxygène.

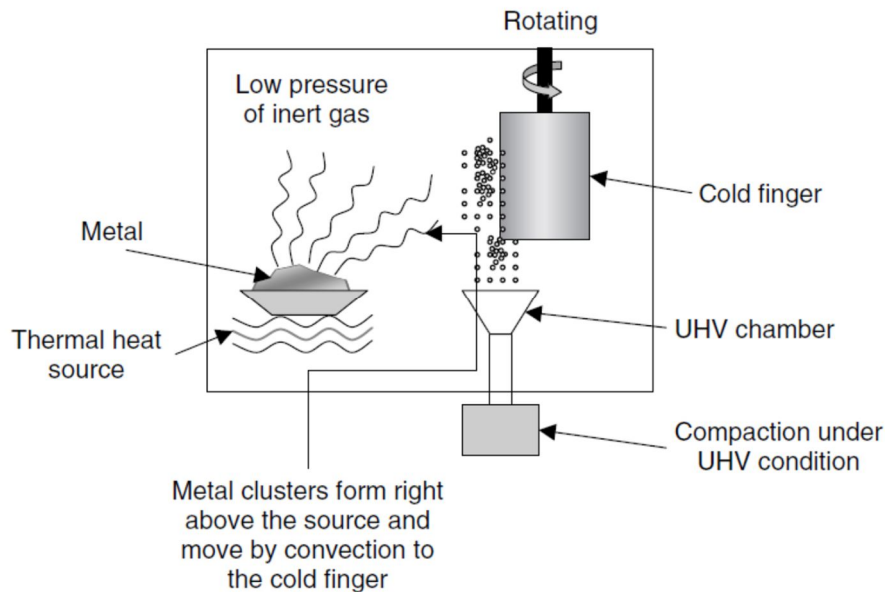


Figure 1.4: Schéma du dispositif utilisé par Gleiter.

1.2.2.2.2 Synthèse des nanoparticules par plasma

Le principe est similaire au précédent. Dans le dispositif mis au point par Wada et al. [99], dans une enceinte sous atmosphère (d'azote (85 %) et d'hydrogène (15 %)), on chauffe une pièce de métal pur dont on veut obtenir les nanoparticules par un jet plasma. La fumée qui se dégage s'écoule vers un cône cylindrique froid dans lequel on peut

recueillir et sceller les nanoparticules formées à l'intérieur d'une ampoule sans qu'elles ne soient en contact avec l'air. Dans la variante adoptée par Uda à la Nisshin Steel Co. et représentée à la figure 1.5 [100], un arc plasma produit par courant direct vaporise un bloc métallique placé, soit sur une anode en cuivre refroidie par l'eau, soit sur une anode constituée d'un creuset en graphite. L'enceinte est vidée d'air sous une pression d'environ 100 Pa dans lequel on fait circuler un mélange d'hydrogène-argon sous une pression de 0,1 MPa, puis on chauffe l'échantillon à l'arc. Les vapeurs métalliques sont formées et condensées en phase gazeuse et enlevées par le courant de gaz circulaire. Le dihydrogène débarrassé de la poudre métallique précédemment formée est réintroduit dans l'enceinte par une pompe permettant la circulation du gaz. Uda et al. rapportent le fait que l'ajout du dihydrogène à l'argon conduit à l'augmentation de la quantité de nanoparticules produites d'un facteur de 10 à 10000 comparativement à l'évaporation traditionnelle.

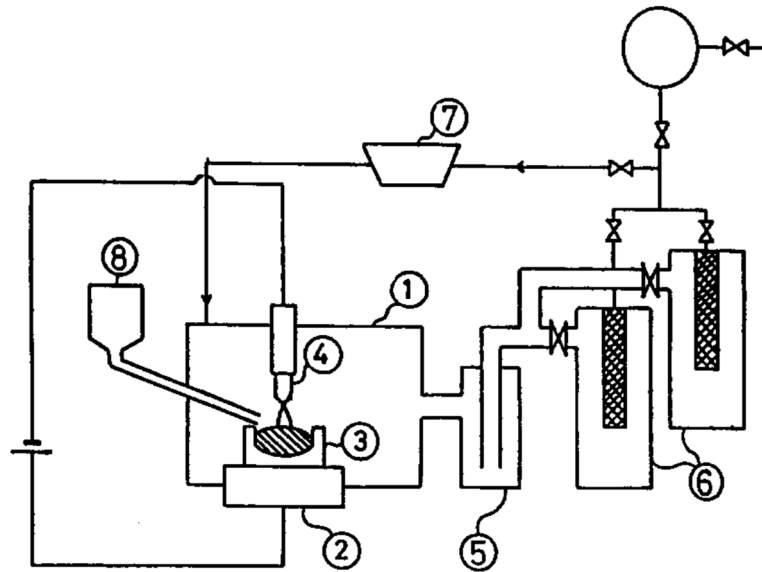


Figure 1.5: Modèle schématique de production de poudre ultrafine : (1) four de fusion à arc; (2) foyer en cuivre refroidi à l'eau ; (3) contenant en graphite + échantillon (4) électrode en tungstène ; (5) échangeur de chaleur; (6) collecteur de poudre; (7) pompe permettant la circulation de gaz ; (8) fournisseur d'échantillon.

Rao et al. estiment que les hautes températures à l'intérieur de l'arc plasma sont nettement plus froides aux extrémités de l'arc ce qui conduit à une non-uniformité des conditions dans lequel les particules se forment [101]. Ils introduisent une variante du procédé représentée à la figure 1.6, en faisant passer l'arc plasma contenant les vapeurs du précurseur au travers d'une buse, aux parois chaudes faites en céramique. Cet arrangement semblable à une configuration à une direction d'écoulement, à une seule direction de gradient de température, conduit à une uniformité des conditions de trempe.

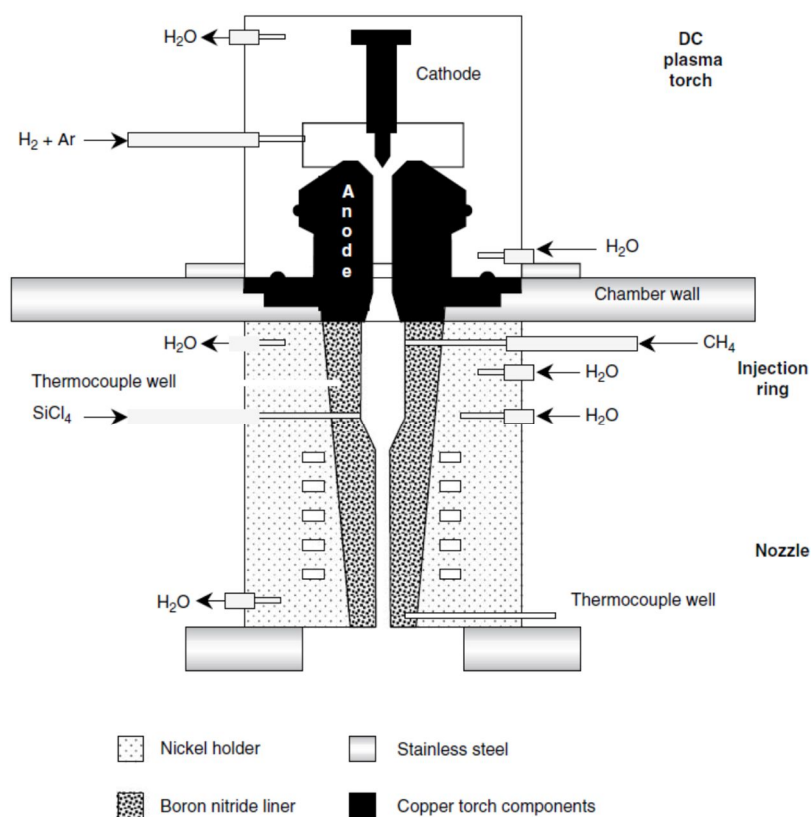


Figure 1.6: Dispositif plasma avec buse expansible élaboré par Rao et al.

Une autre variante du procédé est celle mis au point par Jonathan et al. [102]. Ils obtiennent des nanoparticules d'oxyde métallique par condensation en phase gazeuse des aérosols de microparticules introduites dans le plasma chaud d'une microonde.

1.2.2.2.3 Synthèse des nanoparticules par la flamme

Ce procédé utilise une flamme provenant de la combustion (hydrocarbure + dioxygène) ou (dihydrogène + dioxygène) pour effectuer une pyrolyse d'un précurseur afin d'obtenir des nanoparticules d'oxyde métallique. Dans le but d'obtenir des nanoparticules avec une distribution de taille étroite et minimiser les

agréations des particules, des dispositifs avec des géométries de flamme plus large ont été conçus. Pratsinis et al. [103], Katz et Hung rapportent des travaux sur les flammes atmosphériques, l'influence d'un champ électrique sur la flamme et les nanoparticules obtenues [2]. Woldridge et al. conçoivent une variante du procédé visant à séparer dans des tubes scellés le flux du précurseur du mélange carburant/comburant [104]. Le brûleur de leur dispositif est constitué de fines seringues disposées dans une matrice en forme de nid d'abeille. Glumac et al. dans le but d'éviter l'agglomération des particules, développent la synthèse par flamme sous atmosphère réduite [105].

1.2.2.2.4 Synthèse par « spray-pyrolysis »

Par cette technique, un gaz entraîne le précurseur pulvérisé sous forme de gouttes d'aérosol vers la zone de chauffage. A l'intérieur de cette zone, le solvant s'évapore laissant les particules libres de réagir. Le principe de fonctionnement de la synthèse par « spray-pyrolysis » est explicité à la figure 1.7 [106].

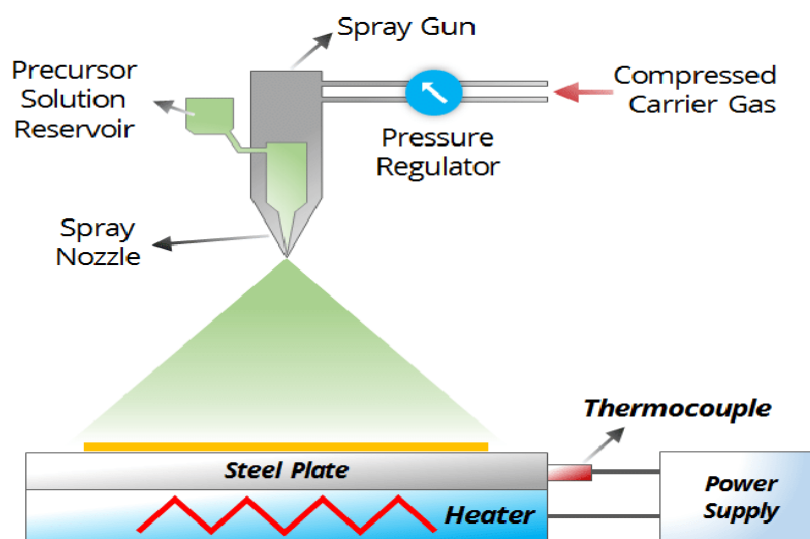


Figure 1.7: Dispositif de « spray pyrolysis ».

Des travaux de recherche visant à réduire la taille des nanoparticules au travers de la minimisation de la taille des gouttelettes d'aérosol ont été effectués. Cette technique a permis d'obtenir des composants mixtes par vaporisation de solution homogène contenant différents métaux.

1.2.2.3 Synthèse par voie de solution

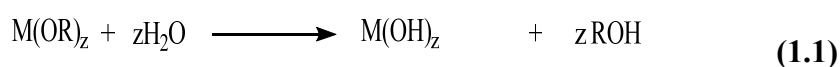
L'un des principaux avantages des synthèses par voie de solution est qu'elles requièrent des équipements relativement simples. Cette méthode regroupe plusieurs techniques de synthèse parmi lesquelles la méthode sol-gel, les méthodes par précipitation en solution, la « reverse micelle » ou méthode par micro-émulsion, la méthode des polyols et la synthèse hydrothermale.

1.2.2.3.1 Procédé sol-gel

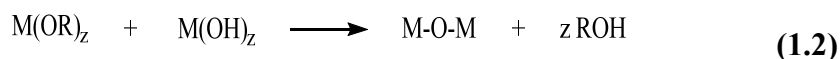
L'obtention des nanoparticules d'oxydes de métaux par sol-gel procède par une réaction d'hydrolyse puis de condensation. Le

précurseur est généralement un alkoxyde métallique ou un sel métallique.

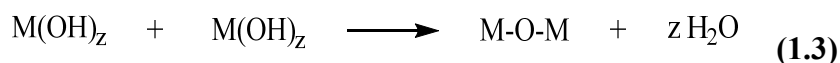
Les alkoxydes métalliques $M(OR)_z$ (où R = groupe alkyl) ne sont généralement pas solubles dans l'eau. Ils doivent être dissouts dans un co-solvant qui est généralement l'alcool provenant de son groupement alkyl. Ils réagissent par hydrolyse suivant l'équation :



suivie d'une réaction de condensation :



ou encore:



Le gel M-O-M est ensuite filtré, lavé, séché puis calciné pour donner l'oxyde métallique correspondant. Cette méthode n'est pas adaptée pour les applications industrielles, à cause du coût élevé des alkoxydes métalliques [2].

1.2.2.3.2 Synthèse par microémulsion eau-huile (« reverse micelle »)

La microémulsion est un mélange homogène, transparent et thermodynamiquement stable d'huile et d'eau stabilisé par des surfactants. Dans la pratique, on mélange deux microémulsions contenant les réactifs. Les gouttelettes d'eau contenant chacun des réactifs entrent en collision et la particule désirée se forme à l'intérieur de la gouttelette d'eau. Les particules sont ensuite filtrées, lavées, séchées et calcinées. La principale difficulté de cette technique est la

libération de la particule de la phase organique qui reste fixée à sa surface après sa formation, le lavage à l'eau simple n'est pas suffisant pour y parvenir. L'une des possibilités consiste à utiliser de l'eau dans une microémulsion de CO₂, ce dernier pouvant être par la suite libéré en diminuant la pression. Une autre possibilité consiste à immobiliser les particules sur un support. Les nanoparticules d'oxyde métallique sont obtenues lors de la réaction d'hydrolyse des alkoxydes métalliques ou de la précipitation des sels métalliques par des bases. Les nanoparticules métalliques sont obtenues par réaction de réduction d'un sel métallique par un agent réducteur tel que le NaBH₄. Cette technique permet d'obtenir des nanoparticules mono dispersés.

Une variante de la technique a été utilisée par Harutyunyan et al. pour obtenir des nanoparticules métalliques [59]. Ils chauffent dans un solvant de passivation (tel que l'éther glycol) de l'acétate d'un métal au-dessus du point de fusion de ce dernier. Après un certain temps, les particules d'ions métalliques entrent en collision et la présence du solvant autour des particules empêche l'agrégation des clusters formés. Les caractéristiques des particules formées dépendent de la concentration de la solution métallique.

1.2.2.3.3 Synthèses hydrothermales ou solvothermales

Les réactifs sont amenés à réagir à l'intérieur d'une enceinte scellée appelée autoclave. Les nanoparticules requièrent généralement de hautes températures pour leur synthèse. Le principe consiste à réaliser la réaction au-dessus du point d'ébullition du solvant utilisé. L'enceinte étant hermétique scellée, il s'ensuit une hausse de la pression à l'intérieur de l'enceinte contribuant à élever la température d'ébullition du solvant. L'effet synergique de la pression et de la

température permet la cristallisation des particules. Lorsque le solvant utilisé est l'eau, on parle de synthèse hydrothermale. Lorsqu'il s'agit d'un autre solvant on parle de synthèse solvothermale. Les nanoparticules de métal, d'alliage, d'oxyde de métaux mixtes et non mixtes, chalcogénides de métaux ont été synthétisées et reportées par Rajamathi et Seshadri [107]. Jianlin et al. ont rapporté la synthèse des nanoparticules par cette technique et le contrôle de leur taille, de leur forme par la température, le pH, la concentration des réactifs et les additifs [108].

1.2.2.3.4 Synthèse assistée par plasma d'arc électrique rampant (glidarc)

Le plasma d'arc électrique rampant, dont le principe de fonctionnement est représenté à la figure 1.8, est un procédé destiné à l'origine, à la dégradation des molécules organiques, bref à la dépollution. Le plasma est créé à la plus petite distance entre deux électrodes de forme convexe alimentées par une d.d.p. de 10 KV. Il glisse et s'étend le long des électrodes sous l'effet de l'air humidifié (de l'air que l'on a fait barboter dans l'eau) émis par une buse et vient lécher la surface de la solution cible. Le contact de l'air avec l'arc électrique génère des espèces très oxydantes telles que le HO° , NO° , etc. susceptible d'oxyder les molécules organiques.

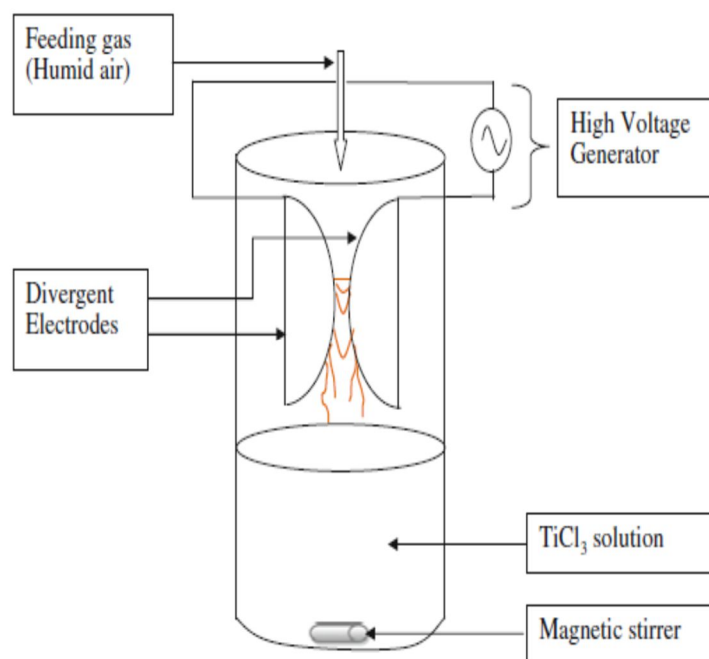


Figure 1.8 : Plasma d'arc électrique glissant utilisé par Acayanka et al.

Acayanka et al. sont parmi les premiers à utiliser ce procédé pour la synthèse des nanoparticules [109]. Ils rapportent la synthèse des nanoparticules de TiO_2 par réaction de contact d'une solution de TiCl_3 avec le plasma d'arc électrique glissant. Ces résultats montrent que les espèces produites par le plasma pour oxyder les molécules organiques, peuvent oxyder les ions Ti^{3+} en TiO_2 . De manière analogue, Boyom et al. rapportent la synthèse par plasma de l'oxyde de manganèse à partir d'une solution de permanganate de potassium [110].

Plusieurs autres variantes de procédé plasma ont été utilisées pour la synthèse des nanoparticules.

1.2.2.3.5 Méthode de co-précipitation

Un sel inorganique (de chlorure, de nitrate, d'acétate or oxychlorure) dissout en solution précipite sous l'action d'une solution

basique telle que le NaOH et le NH_4OH . Ce précipité est filtré, lavé, séché puis calciné pour obtenir la phase cristalline de l'oxyde métallique. Le principal avantage de ce procédé est qu'il est économique, permet d'obtenir l'oxyde d'un métal ou l'oxyde de métaux mixtes. L'une des variantes de cette technique consiste à évaporer les solutions de nitrates métalliques, puis de calciner le produit déposé pour obtenir l'oxyde métallique ou mixte correspondant.

Parmi les inconvénients, on a le fait que la technique n'est pas applicable aux espèces non chargées, le problème de reproductibilité d'une réaction à une autre, les impuretés (contre-ions des espèces utilisées) se retrouvent dans les produits escomptés, la difficulté de contrôler la taille et l'agrégation des particules.

Des efforts ont été faits afin de contrôler la taille et l'agrégation des particules. Soit en effectuant la précipitation en présence d'un surfactant ou d'une molécule organique, soit les deux. Lontio et al. à cet effet, ont synthétisé l'oxyde de nickel et l'oxyde mixte nickel zinc par précipitation des sels métalliques correspondant avec l'acide malonique [111]. Leurs travaux ont montré que la taille des particules de l'oxyde de Nickel pouvait être réduite en ajoutant de l'oleylamine comme agent surfactant au malonate utilisé comme agent précipitant [112]. Makhlouf et al. ont synthétisé l'oxyde de cobalt Co_3O_4 par co-précipitation en utilisant l'oxalate comme agent précipitant, puis, ils ont étudié l'influence de la température de calcination sur la taille des particules de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 obtenu [45]. Gengnan et al. ont synthétisé les oxydes de cobalt fer mixte par précipitation des sels métalliques avec l'oxalate [27]. Kamta et al. ont synthétisé les spinelles

de CoFe_2O_4 par la méthode de co-précipitation en utilisant comme agent précipitant l'octanoate [113].

Ces auteurs, tout comme beaucoup d'autres, utilisent un agent précipitant d'origine synthétique. Notre but dans ce travail consiste à montrer qu'il en existe qui soit d'origine naturelle, que l'on peut trouver autour de nous, qu'on peut utiliser comme ligand pour la synthèse des nanomatériaux. Notre choix parmi les sources de ligand d'origine naturelle s'est porté sur les carboxylates d'acides gras. Ils sont les composants majoritaires des huiles végétales, dont l'huile de palmiste.

1.3 Huiles végétales

Les huiles végétales sont essentiellement constituées de triglycérides (triesters d'acides aliphatiques ou acides gras). Elles sont extraites de leur fruit ou de leur amande par différentes techniques. Ces techniques d'extraction provoquent la destruction partielle des cellules contenant l'huile (cellules oléifères) et une hydrolyse partielle des triglycérides. La destruction des cellules oléifères entraîne la migration des constituants liposolubles tels que les phospholipides, les phosphatides, les stérols, les alcools gras, les pigments colorés, les cires, les hydrocarbures dans les triglycérides. L'hydrolyse des triglycérides entraîne la formation de mono, diglycérides et des acides gras libres. Les réactions d'hydrolyse peuvent également avoir lieu lors du stockage de l'huile.

Toutes les huiles végétales sont constituées d'une fraction saponifiable et d'une fraction non-saponifiable. La fraction saponifiable représente généralement en pourcentage massique 98-99 % de l'huile tandis que celle non-saponifiable représente 1-2 %.

La fraction saponifiable représente celle susceptible d'être soluble dans l'eau après traitement par une solution alcaline. La composition de ces différentes fractions est donnée par la figure 1.9.

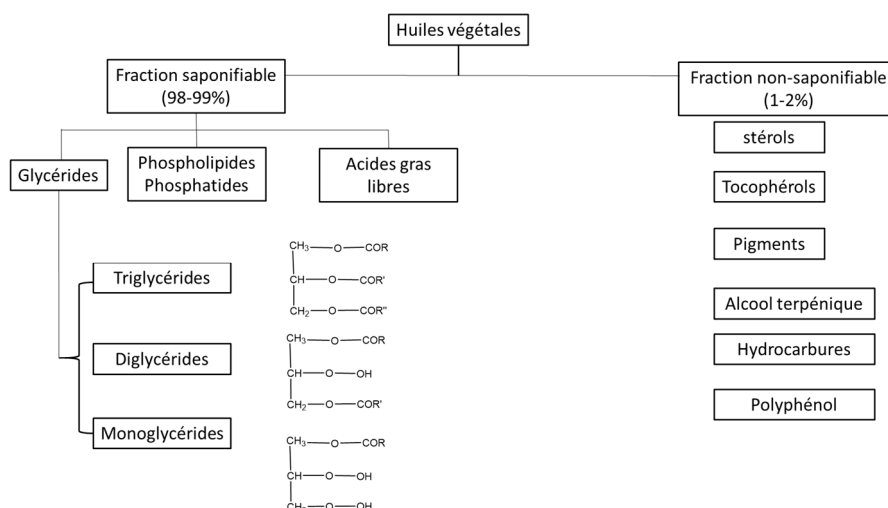


Figure 1.9 : Composition des huiles végétales.

1.3.1 Composition de la fraction saponifiable

La fraction saponifiable de l'huile est constituée des glycérides, des phospholipides et des acides gras libres.

Les huiles sont majoritairement constituées de triglycérides. La présence des di- et monoglycérides dans l'huile provient de l'hydrolyse des triglycérides qui survient lors de l'opération d'extraction de l'huile. Ces triglycérides ou triesters d'acides gras sont issus de la réaction entre les acides gras et les trois fonctions alcools du glycérol. Le nombre d'acides gras dans les huiles étant élevé, leur multiple possibilité de combinaison avec le glycérol fait des huiles des mélanges complexes. La nature et la proportion de chacun des acides gras présents ont une influence sur les propriétés physiques, la réactivité chimique et le comportement physiologique de l'huile.

1.3.2 Acides gras et nomenclature usuelle des acides gras

Les acides gras sont des monoacides carboxyliques linéaires à nombre pair d'atomes de carbones. Ils sont très nombreux et représentent en masse 90-96 % des huiles. On distingue les acides gras à chaîne saturée, à chaîne monoinsaturée et à chaîne polyinsaturée.

Les règles l'U.I.P.A.C. permettent de donner les noms systématiques des acides carboxyliques. Cependant, il existait déjà depuis très longtemps une nomenclature usuelle pour nommer les acides carboxyliques naturels. Ainsi, on désigne par C12:0 un acide carboxylique possédant 12 atomes de carbone avec aucune double liaison. Son nom usuel est l'acide laurique. Par C18:1(8), on désigne un acide carboxylique possédant 18 atomes de carbone avec 1 double liaison portée par l'atome de carbone numéro 8, l'atome de carbone numéro 1 étant celui qui porte le groupe fonctionnel. Son nom usuel est l'acide oléïque.

Le tableau 1.1 donne les principaux acides gras saturés et insaturés que l'on retrouve dans les huiles végétales.

Tableau 1.1: Les principaux acides gras dans les huiles végétales.

Symbole	Nom usuel	Nom systématique
Les acides gras saturés		
C10:0	caprique	décanoïque
C12:0	laurique	dodécanoïque
C14:0	myristique	tétradécanoïque
C16:0	palmitique	hexadécanoïque
C18:0	stéarique	octadécanoïque
C20:0	arachidique	eicosanoïque
C22:0	béhénique	docosanoïque
C24:0	lignocérique	tétracosanoïque
Les acides gras monoinsaturés		
C16:1(9)	palmitoléique	cis-9-hexacécénoïque
C18:1 (8)	oléïque	cis-9-octadécénoïque
C20:1(9)	gadoléique	cis-9-eicosénoïque
C22:1(13)	érucique	cis-13-docosénoïque
C24:1(15)	sélacholéïque	cis-15-tétracosénoïque
Les acides gras polyinsaturés		
C18:2(9,12)	linoléïque	cis,cis-9,12-octadécadiénoïque
C18:2(9,trans11)	linoléïque conjugué cis-19, trans-11 ou ruménique	cis-9, trans-12-octadécadiénoïque
C18:3(9,12,15)	α -linoléinique	cis,cis,cis-9,12,15-octadécatriénoïque
C18:3(6,9,12)	γ -linoléinique	cis,cis,cis-6,9,12-octadécatriénoïque
C20:4(5,8,11,14)	arachidonique	cis,cis,cis,cis-5,8,11,14-icosatétraénoïque

1.3.3 Cas particulier de l'huile de palmiste

1.3.3.1 Historique

L'huile de palmiste et l'huile de palme proviennent toutes les deux du palmier à huile (*Elaeis guineensis*). Cet arbre est originaire de l'ouest de la guinée. Il a été introduit dans les autres parties de l'Afrique, du sud-est de l'Asie et de l'Amérique latine le long de la ceinture de l'équateur avec l'esclavage au 15^{ème} siècle [114]. La culture du palmier à huile est plus adaptée en milieu tropical. Ses fruits (noix de palme)

ont été utilisés dans l'alimentation pendant plus de 5000 ans. L'huile de palme est entrée dans le commerce mondial entre le 18^{ème} et le 19^{ème} siècle. Jusqu'au milieu des années 1970, le Nigéria/l'Europe en était le plus grand producteur mondial (la plante était cultivée au Nigéria et les huiles étaient extraites en Europe). La plante a été introduite comme plante ornementale en Malaisie en 1870. Dès les années 1977-1978, la Malaisie en est devenue le plus grand producteur du monde devant le Nigéria, puis elle a cédé sa place à l'Indonésie dans les années 2000 [115]. Jusqu'aujourd'hui, la Malaisie et l'Indonésie offrent à elles seules 80 % de la production mondiale d'huile de palme et de palmiste. Le Nigéria en est le plus grand producteur en Afrique. Les autres pays grands producteurs d'huile de palme et de palmiste en Afrique sont respectivement par ordre décroissant, la Côte d'Ivoire, le Ghana, la République démocratique du Congo et le Cameroun [116].

Au Cameroun, l'exploitation du palmier par les communautés locales est un héritage social et culturel. Elle est la principale source de corps gras alimentaire et une importante source de revenus. Le palmier à huile est intensivement cultivé dans la zone forestière du Sud-Ouest, où leur condition de développement est optimale. On retrouve, dans cette zone, l'essentiel des plantations villageoises et des agro-industries du pays. Il existe également une zone de palmeraie diffuse qui couvre la région de l'Ouest, du Nord-Ouest, du Centre, du Sud et de l'Est. La figure 1.10 indique les zones où le palmier est cultivé au Cameroun.

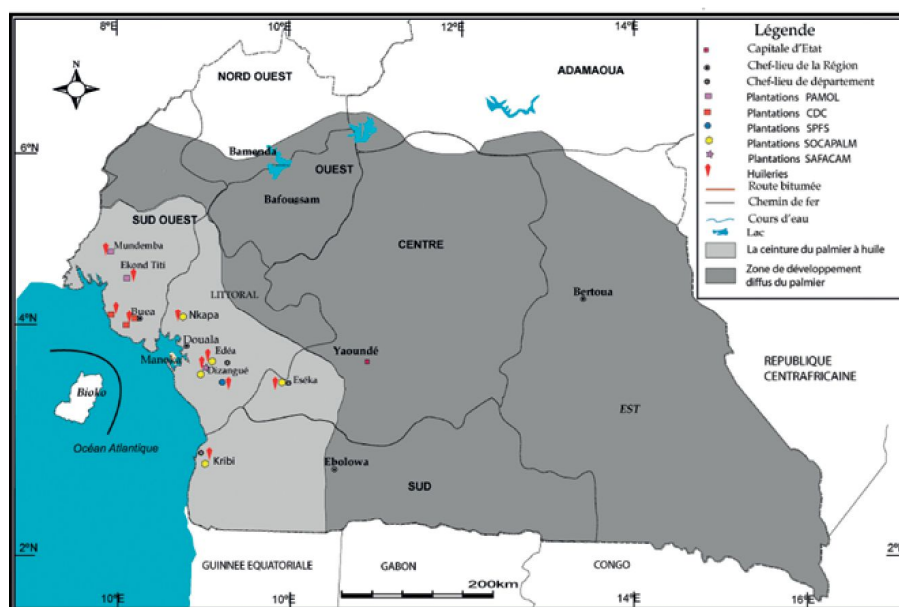


Figure 1.10: Carte de localisation du palmier à huile au Cameroun. La CDC, SPFS, SOCAPALM, SAFACAM sont des entreprises d'exploitation agricole. Source : IRAD (Institut de Recherche Agricole pour le Développement), 2008.

L'article de Ndjogui et al. intitulé « Historique de la filière palmier à huile au Cameroun » résume succinctement l'évolution du palmier à huile dans le pays [117]. A l'époque de la pré-colonisation, le palmier à huile était exploité pour l'huile de palme, le vin de palme et l'huile de palmiste. Les palmiers poussaient de manière naturelle, à partir de graines de palme égarées suite à la négligence humaine. L'huile de palmiste était essentiellement destinée à la pharmacopée traditionnelle, et ce, en quantité peu importante. La culture du palmier s'est intensifiée sous la colonisation allemande (en 1884). Cependant, avant 1888, les noix de palmistes qui n'étaient pas utilisées pour l'extraction de l'huile de palmiste destinée à la pharmacopée traditionnelle, étaient simplement jetées. Ceci explique pourquoi le tonnage de noix de palmiste exporté était plus élevé que celui de l'huile

de palme. Les autochtones revendant l'excédent d'huile de palme nécessaire à leur alimentation, ainsi que la quasi-totalité des noix de palmiste. Entre 1912 et 1913, l'administration allemande a implanté les premières palmeraies monocultures sur une surface de 5044 ha. Leur expansion a été freinée par la 1^{ère} guerre mondiale (1914). A la fin de la guerre, le pays a été subdivisé en deux, une partie sous administration anglaise et une autre sous administration française. La partie anglaise a vendu aux enchères les plantations allemandes confisquées qui se trouvaient sur le territoire qu'il administrait. La majorité de celle-ci avait été rachetée par des individus à la solde des Allemands. La partie française a revendu les plantations confisquées au français. La culture du palmier s'est accrue après la guerre avec l'introduction de variété de graines sélectionnées. Entre 1928 et 1933, 2613,86 ha de forêt primaire de plus ont été exploités pour la culture du palmier à huile. La plupart des plantations monocultures ont fait faillite dans les années 50, à cause du vieillissement des plantations, de la concurrence avec les plantations de cacao, de l'exploitation forestière plus rentable. La production de l'huile de palme a stagné longuement autour de ces années. Autour des années 70, le gouvernement camerounais postcolonial a initié plusieurs programmes visant à promouvoir la filière huile de palme. La crise économique des années 80 a mis un terme à la plupart de ces programmes, obligeant l'Etat à se désengager du secteur productif, à libéraliser et privatiser les sociétés agricoles publiques. De tout temps, la majorité de l'huile de palme et de noix de palmiste exportée a toujours trouvé son origine de l'exploitation locale (villageoise). Jusqu'aujourd'hui l'huile de palme est restée la principale source de matière grasse alimentaire au Cameroun. L'arrivée des industries de

seconde transformation (savonneries, raffineries, production de margarine), très consommatrice de matières premières, a entraîné un déficit de la production en huile de palme et de palmiste. Dans le plan de l'émergence du pays à l'horizon 2035, les pouvoirs publics ont initié une stratégie de développement durable du palmier dans le Document de Stratégie pour la Croissance et l'Emploi (DSCE), ce document a été publié en 2009.

1.3.3.2 Consommation de l'huile de palmiste et de l'huile de palme au Cameroun

La consommation des huiles au Cameroun augmente avec les années de manière générale. Les données concernant la consommation de l'huile de palmiste au Cameroun sont très rares dans la littérature en ligne. Ceci serait dû au fait que l'huile de palmiste n'intervient pas ou intervient très peu dans l'alimentation des populations camerounaises. La littérature foisonne par contre des données sur la consommation de son homologue, l'huile de palme. Des données de la littérature provenant du FAO (Food and Agriculture Organisation), il ressort que le Cameroun présentait une production en huile de palme estimée à 144 000 tonnes, une consommation de 150 000 tonnes et enregistrait un déficit de 6 000 tonnes en 2002 [118]. Ce déficit se serait élevé à 50 000 tonnes en 2012, puis à 106 000 tonnes en 2013 [119]. D'après le magazine en ligne « investir au Cameroun », source malheureusement non référencable, l'association des raffineurs des oléagineux du Cameroun estime le déficit en huile de palme à 130 000 tonnes en 2021 et à 160 000 tonnes en début d'année 2022 selon leur article en ligne du 24 février 2022, titré « Huile de palme : le déficit structurel au

Cameroun atteint désormais 160 000 tonnes, du fait de nouvelles raffineries ».

La rareté des informations concernant la consommation de l'huile de palmiste laisse présager une faible exploitation de l'huile de palmiste au Cameroun, ce qui par déduction, indiquerait leur forte disponibilité

1.3.3.3 Le palmier et la noix de palme

Le palmier à huile est semblable au cocotier (*coco nucifera*) [115]. Il a un tronc droit et une taille qui peut atteindre 25-30 m lorsqu'il grandit dans le nature, 10-15 m en culture figure 1.11(a)). Jusqu'à 7 à 10 ans, il est bas, formé d'une rosette de feuille d'abord bifides, puis composées pennées (nervures secondaires opposées 2 à 2 de chaque côté d'un axe comme des arêtes de poissons). Par la suite le tronc se forme et demeure recouvert par la base du pétiole. A partir de 3 ans environ, le tronc se dénude complètement et devient lisse et les pétioles de feuilles pennées portent de nombreuses dents latérales. Lorsque la plante est précoce, les premiers fruits (les noix de palme) apparaissent autour de sa quatrième année de croissance.

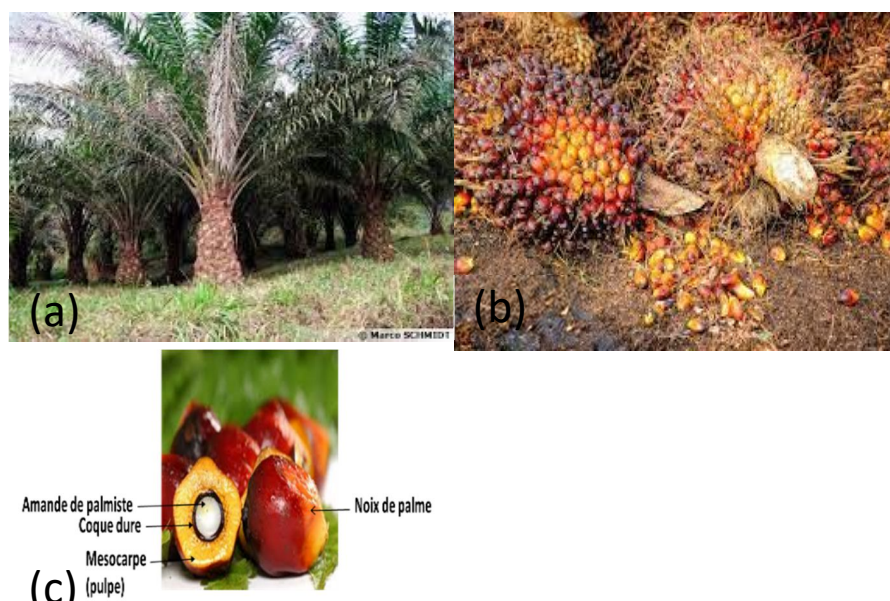


Figure 1.11: Photo (a) palmier à huile ; (b) régime de noix de palme ; (c) noix de palme.

La noix de palme ressemble à une prune avec un mésocarpe huileux et charnu. Elle est longue de 2-3 cm, de forme oblongue/ovoïde. Les noix ont une couleur rougeâtre, elles sont réunies en grappe de 3-15 kg dites régimes (figure 1.11(b)). Le mésocarpe (la pulpe) est séparé de l'amande (graine de palmiste) par une coquille très dure. L'huile de palme est extraite de la pulpe de la noix tandis que l'huile de palmiste est extraite de l'amande de palmiste.

1.3.3.4 Extraction de l'huile de palmiste

L'huile de palmiste peut être extraite manuellement, artisanalement ou industriellement. Après avoir extrait l'huile de palme de la pulpe de la noix de palme, on casse la coquille dure pour enlever les amandes de palmiste. Il existe plusieurs variantes pour l'extraction de l'huile de palmiste.

On peut griller à feu doux les amandes dans un récipient. Au fur et à mesure qu'elles se réchauffent, l'huile quitte les amandes. Lorsque ces dernières sont presque complètement calcinées, on sépare les amandes calcinées de l'huile. L'huile obtenue à la fin du processus est noirâtre.

On peut également extraire l'huile en pilant les amandes de palmiste séchées au mortier. Puis on ajoute de l'eau chaude à l'ensemble. L'huile s'extirpe des graines, monte à la surface de l'eau et coagule en refroidissant. Une autre variante du processus consiste à attacher les amandes pilées dans un tissu blanc et propre. On introduit l'ensemble dans un récipient contenant de l'eau chaude. L'huile s'extirpe des graines pilées au travers des mailles du tissu, remonte à la surface de l'eau et coagule en refroidissant.

Au laboratoire, dans le cadre de ces travaux de doctorat en pharmacie, Mboui extrait l'huile de palmiste en pilant les amandes de palmiste, puis y ajoute de l'éther de pétrole [120]. L'extraction de l'huile avec de l'éther de pétrole est répété 3 fois. La séparation finale entre l'huile et le solvant est enfin réalisée par l'évaporateur rotatif.

1.3.3.5 Composition et propriétés de l'huile de palmiste

La composition de l'huile de palmiste est très similaire à celle de l'huile de coco. Les principaux acides gras dans l'huile de palmiste sont l'acide laurique (~48 %), l'acide myristique (~16 %) et l'acide oléique (~15 %) [115]. Aucun autre acide gras n'y est présent à plus de 10 %. Le tableau 1.2 donne la composition de l'huile de palmiste.

Tableau 1.2: Composition de l'huile de palmiste en pourcentage massique

Acide gras	Huile de palmiste (%) [121]	Huile de palmiste (%) [122]
Acide caproïque C6	0,3	
Acide caprilique C8	4,2	5,17±1,13
Acide caprique C10	3,7	4,70±0,51
Acide laurique C12	48,7	54,51±1,00
Acide myristique C14	15,6	15,49±0,79
Acide palmitique C16	7,5	6,39±0,59
Acide stéarique C18	1,8	2,33±0,21
Acide oléique C18 :1	14,8	9,53±0,81
Acide linoléique C18 :2	2,6	1,84±0,15
Autres	0,1	0,06

La grande proportion d'acide laurique donne à l'huile de palmiste sa propriété de fusion nette, c'est-à-dire sa dureté à la température ambiante combinée avec son faible point de fusion. Même après hydrogénation, le point de fusion de l'huile de palmiste reste relativement autour de la température de la bouche (~35,5 °C – 37,5 °C). La stéarine issue du fractionnement de l'huile de palmiste à également un point de fusion nette. Les graisses qui fondent à des températures nettes, proches de celle de la bouche, laissent dans le palais une sensation fraîche, propre et non-grasse impossible à égaler avec les huiles non-lauriques, à l'exception du beurre de cacao et des fractions médianes de l'huile de palme. Cependant le beurre de cacao est très couteux et les fractions médianes d'huile de palme sont des matières grasses de spécialité et non des huiles majeures en termes mondiaux.

1.3.3.6 Utilisation de l'huile de palmiste

Trois produits basiques découlent de l'huile de palmiste : l'huile de palmiste elle-même, l'oléine et la stéarine issues du fractionnement de l'huile de palmiste, et l'huile de palmiste hydrogénée [115]. On utilise l'huile de palmiste dans le domaine des produits comestibles et des produits non-comestibles.

Dans le domaine des produits comestibles, la stéarine est produite par fractionnement de l'huile de palmiste aux USA, Europe et Malaisie. Elle est utilisée comme substituant du beurre de cacao dans les confiseries. Les produits hydrogénés d'huile de palmiste avec ou sans interesterification sont utilisés également dans les confiseries, chocolateries comme alternatives de beurre de cacao [115,123]. Ils sont utilisés dans la composition des crèmes à fouetter, des crèmes de remplissage, des crèmes glacées, des sirops de chocolats, des crèmes fourrées (où la matière grasse laitière a été remplacée par une crème végétale), la fabrication du beurre. Dans le domaine médical, on les utilise comme triglycérides à chaîne moyenne C8-C10 pour les patients ne métabolisant les graisses usuelles de manière conventionnelle [115].

Dans le domaine des produits non-comestibles, l'huile de palmiste est connue pour donner des savons très blancs, très durs, à la qualité moussante rapide mais non durable, aux propriétés nettoyantes passables, à l'action sur la peau piquante, dont l'utilisation est adaptée pour les toilettes, le ménage et le rasage. L'huile de palmiste est utilisée comme bio-carburant dans les pays grands producteurs comme la Malaisie [115].

En Afrique en particulier, on utilise l'huile de palmiste uniquement dans la fabrication des produits cosmétiques et la fabrication des

médicaments traditionnelles. Elle est sollicitée dans le traitement des maladies de la peau tel que l'érythèmes fessiers, la gale, la teigne, l'acné et les démangeaisons. Les femmes âgées l'utilisent pour l'entretien de la peau et le soulagement de leur rhumatisme [116].

1.4 Techniques de caractérisation

La méthode de synthèse adoptée dans le cadre de ce travail est la méthode par co-précipitation. Elle requiert une étape de synthèse des précurseurs métallo-organiques suivie d'une étape de calcination. Les techniques utilisées pour la caractérisation des précurseurs sont :

- Le dosage pH-métrique
- La spectroscopie à émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)
- La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier FTIR
- La chromatographie en phase gazeuse (GC)
- L'analyse thermogravimétrique (TGA)

Les techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des produits de calcination sont :

- La spectroscopie infra rouge à transformée de fourier (FTIR)
- La diffraction des rayons X (XRD)
- L'analyse dispersive en énergie couplé à la microscopie à balayage (SEM- EDX)
- La spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X (XPS)
- La spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (Tof-SIMS)
- La microscopie électronique en transmission (TEM)

1.4.1 Dosage pH-métrique

Cette technique permet de déterminer la concentration d'une solution acide (respectivement d'une solution basique) inconnue à partir d'une solution basique (respectivement d'une solution acide) connue. Le dispositif d'un dosage pH-métrique est représenté à la figure 1.12. Son principe est basé sur la possibilité de repérer le point où les réactifs se trouvent dans les proportions stœchiométriques (point équivalent E) par le saut de pH qui se produit au voisinage de ce point.

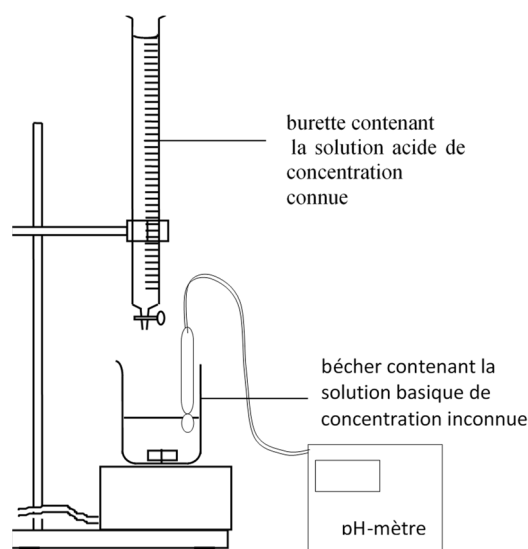


Figure 1.12: Dispositif d'un dosage pH-métrique.

Pour déterminer la concentration d'une solution basique, à chaque goutte de la solution acide versée dans la solution basique, on note le pH du mélange. Puis on trace la courbe de variation du pH du mélange en fonction du volume de la solution versée.

Lorsqu'il s'agit d'un dosage d'une base forte par un acide fort, l'allure de la courbe est celle de la figure (a). Lorsqu'il s'agit d'un dosage d'une base faible par un acide fort, l'allure de la courbe est celle

de la courbe (b). Lorsqu'il s'agit du dosage d'un mélange (base forte + base faible) par un acide fort, l'allure de la courbe est celle (c).

Le point équivalent E est déterminé par la méthode des tangentes comme indiqué sur la figure 1.13 (a).

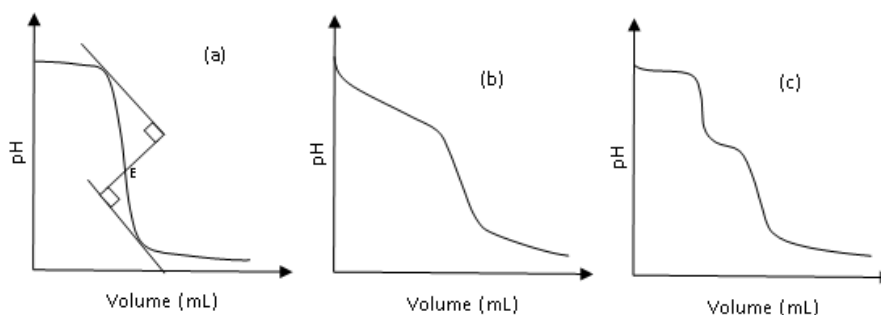


Figure 1.13: Allure de quelques courbes de dosage pH-métrique. Dosage (a) base forte - acide fort ; (b) base faible - acide fort; (c) mélange (base forte et base faible) - acide fort.

1.4.2 Spectroscopie à émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Le plasma à couplage inductif relié à la spectroscopie d'émission atomique est une méthode d'analyse utilisée pour le dosage individuel des éléments chimiques dans un échantillon se trouvant à l'état liquide. Comme son nom l'indique, l'ICP-AES est la combinaison d'un plasma qui génère des ions chargés provenant des éléments d'un échantillon et d'un spectromètre atomique qui mesure les émissions ioniques et atomiques des éléments présents dans l'échantillon avec un grand pouvoir de résolution. Le schéma de son principe de fonctionnement est représenté à la figure 1.14.

Principe de fonctionnement : L'échantillon liquide est vaporisé par un flux d'argon en un fin aérosol. L'aérosol est amené au cœur du plasma

où la température est de l'ordre de 7000 K. À Cette température, l'échantillon vaporisé est dissocié en atomes dont certains sont ionisés. Les ions ainsi créés dans le plasma reviennent à l'état fondamental en descendant dans la queue de la flamme qui est moins chaude. Ce faisant, ils tendent à rentrer à leur état fondamental en émettant des rayonnements caractéristiques correspondant au réarrangement du cortège électronique. Cette émission est mesurée par un système optique qui sépare les photons émis en fonction de leur longueur d'onde. Ces photons arrivent par la suite sur le système de détection qui convertit les photons en courant électrique. Le rayonnement émis par l'échantillon correspond à des transitions ioniques et atomiques spécifiques à chaque élément chimique.

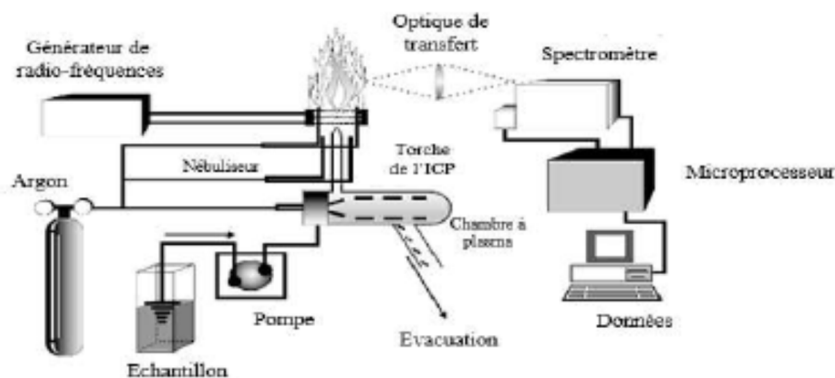


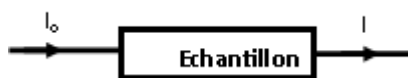
Figure 1.14: Schéma du principe de l'analyse ICP-AES.

1.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la nature des liaisons et des groupes fonctionnels chimiques dans un échantillon analysé.

Principe de fonctionnement : Lorsque les rayonnements électromagnétiques infrarouges entrent en contact avec la matière, cette dernière absorbe une partie du rayonnement. L'absorption de cette énergie provoque une vibration des liaisons atomiques. Ces vibrations s'effectuent dans une rigueur parfaite tabulée par la théorie de groupe. Ces vibrations proviennent soit des mouvements d'élongation (stretching γ), de rotation (rocking ρ), de cisaillement (bending δ), de balancement (wagging ω) ou de torsion (twisting). Les absorptions sont quantifiées et dépendent de la masse des atomes et de la force des liaisons chimiques en présence.

Dans la pratique, on envoie une radiation I_0 pénétrant un échantillon, elle ressort avec une intensité I .



On décompose la radiation sur une gamme de nombres d'onde. La mesure de I_0/I donne un spectre d'absorption avec les nombres d'ondes des transitions excités. On en déduit la nature des différentes entités absorbantes.

1.4.4 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

C'est une technique qui permet de séparer des mélanges qui peuvent être vaporisés sans subir de décomposition.

Principe de fonctionnement : Son principe est basé sur le partage des substances contenues dans l'échantillon entre une phase stationnaire (colonne contenant un solide ou un adsorbant poreux imbibé d'un liquide) et une phase mobile qui est un gaz (gaz vecteur). Le temps que met les substances contenues dans l'échantillon entre le moment où ce

dernier est injecté dans la colonne pour être drainé par le gaz vecteur jusqu'à la sortie est spécifique à chaque substance. L'identification d'une substance spécifique se fait par comparaison des temps de rétention avec ceux d'un étalon.

La chromatographie en phase gazeuse permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des acides gras contenus dans une huile. Ces derniers sont identifiés par leur temps de rétention sur une colonne donnée. Pour être analysés, les acides gras sont estérifiés afin de les rendre plus volatils.

1.4.5 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) représente la différence entre la masse m_0 de l'échantillon à l'instant initial t_0 et la masse m_t de l'échantillon à un instant ultérieur t en fonction de la température T lorsque la température augmente avec le temps t . Elle correspond également au taux de variation relative de la masse de l'échantillon par rapport à la masse initiale en fonction du temps.

$$m_0 - m_t = f(T) \quad \text{ou} \quad \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100 = f(T)$$

Cette technique permet de mesurer les pertes ou gains de masse de l'échantillon avec l'augmentation de la température sous une atmosphère contrôlée. Les pertes de masse correspondent à des phénomènes de désorption, de déshydratation, d'évaporation, de sublimation, de dégradation, de combustion et de certaines réactions chimiques. Les gains de masse correspondent aux fixations de gaz, aux réactions d'oxydation, d'adsorption, d'hydratation, de carbonation, à certaines réactions chimiques.

La représentation de la dérivée de la variation de masse (DTG : (derivative thermogravimetry analysis) par rapport au temps en fonction de l'augmentation de la température mesure la vitesse de la variation de la masse en fonction de la température. Elle permet de déterminer la température des pics de perte ou de gain de masse, de déterminer le nombre de phase que comprend le processus de décomposition thermique. Le schéma du principe de fonctionnement de la TGA est représenté à la figure 1.15.

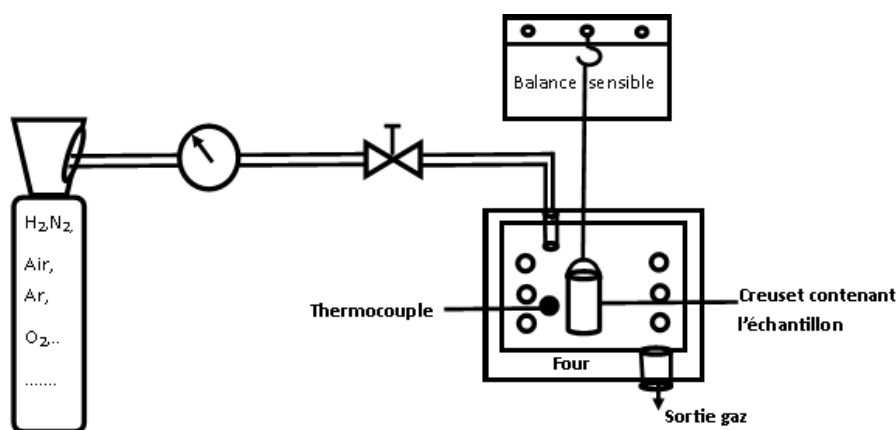


Figure 1.15: Principe de fonctionnement d'une analyse thermogravimétrique.

Principe de fonctionnement : Le dispositif thermogravimétrique est essentiellement constitué d'un four et d'une thermobalance très sensible, tous les deux reliés à un ordinateur. A partir de l'ordinateur, on peut contrôler la vitesse de chauffage, enregistrer le temps et les variations de masse et éventuellement, déterminer la dérivée de la variation de masse. Un creuset vide et un creuset contenant l'échantillon à analyser sont introduits dans l'appareil l'un à la suite de l'autre et la variation de leur masse en fonction de la température est mesurée sur une même plage de température. Puis l'ordinateur soustrait

les variations de la masse (creuset + échantillon) de celle du creuset vide pris comme référence.

L'analyse thermogravimétrique TGA (et sa dérivée DTG) est une analyse très importante dans la science des matériaux. Elle permet de

- déterminer la quantité d'eau liée dans un échantillon ;
- déterminer les températures et les étapes de décomposition/déshydrations des produits minéraux et organiques ;
- déterminer la fraction organique d'un composé métallo-organique ;
- caractériser les matériaux polymères par dégradation ;
- étudier l'influence d'un gaz donné sur un produit en variant l'atmosphère sous laquelle on le décompose ;
- étudier la cinétique de décomposition d'un produit.

1.4.6 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure cristalline, d'identifier les différentes phases, de mesurer les défauts cristallins au sein d'une structure cristalline. L'appareil de mesure s'appelle le diffractomètre et les données collectées constituent le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

Son principe repose sur la détermination des directions et du nombre de rayons diffractés par un matériau lorsqu'il est bombardé par des rayons X. On fait tourner l'échantillon ou éventuellement le tube produisant les rayons X à différents angles. Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives (figure 1.16).

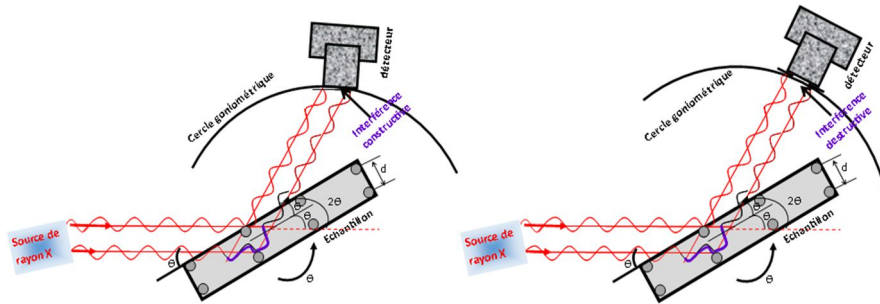


Figure 1.16: Principe de fonctionnement du diffractomètre.

Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire un flux très faible. Les directions qui correspondent au cas où les interférences sont constructives permettent d'obtenir des pics de diffraction. Les directions pour lesquelles les interférences sont destructives sont déterminées par la formule de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.4)$$

avec λ = longueur d'onde des rayons X, n l'ordre de réflexion. Les pics de diffraction sont caractéristiques de la structure cristalline du matériau.

1.4.7 Analyse dispersive en énergie couplée à la microscopie à balayage (EDX-SEM)

L'analyse EDX permet de déterminer la composition élémentaire chimique d'un échantillon tandis que l'analyse SEM permet de « visualiser » l'échantillon. La profondeur sur laquelle s'effectue l'analyse EDX est de l'ordre du micromètre. Elle permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon dans la zone de l'échantillon ciblé, d'identifier la nature des impuretés présentes. Pour un même échantillon, les données sont collectées en plusieurs points

lors de l'analyse. Cela permet de conclure sur l'homogénéité de la composition chimique du matériau.

Principe de fonctionnement : L'analyse EDX repose sur l'exploitation de la mesure de l'intensité d'énergie des rayons X émis par un échantillon, lorsque ce dernier est bombardé par un faisceau d'électrons de haute énergie, pour identifier qualitativement et quantitativement sa composition. Lors de l'analyse, un faisceau incident d'électrons bombarde l'échantillon, provoquant l'excitation ou le départ d'un électron sur la couche interne d'un atome, ce qui crée un trou. Afin de rentrer dans son état fondamental, un électron d'une couche externe d'énergie plus haute occupera alors le trou, libérant au cours de cette transition un rayonnement X. L'intensité et l'énergie de ce rayonnement peuvent être mesurées par un spectromètre d'énergie dispersive. Ce rayonnement est caractéristique de la différence d'énergie entre les deux couches, et par ricochet, de la structure atomique de l'élément à partir duquel ils ont été émis.

L'analyse SEM quant à elle utilise une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) pour bombarder l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers le détecteur qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

1.4.8 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition élémentaire à la surface d'un échantillon (profondeur ~10 nm).

Principe de fonctionnement : Il est basé sur l'effet photoélectrique. L'effet photoélectrique est l'émission des électrons par un échantillon lorsqu'il est irradié par un rayonnement d'une énergie appropriée. Lorsqu'un photon d'une énergie $h\nu$ suffisante irradie un échantillon, une partie de cette énergie E_l peut être utilisée pour rompre la liaison entre l'électron de cœur et son noyau. Une autre partie de l'énergie permet de compenser le potentiel de sortie ϕ_s . Le reste d'énergie est communiqué à l'électron libéré sous forme d'énergie cinétique.

$$h\nu = E_l + \phi_s + E_c \Rightarrow E_l = h\nu - E_c - \phi_s \quad (1.5)$$

L'énergie initiale $h\nu$ du rayonnement étant connue, la technique XPS permet de déterminer l'énergie cinétique de l'électron émis, et de déduire l'énergie de liaison qui liait l'électron émis à son noyau. La valeur de cette énergie est caractéristique de chaque élément chimique et le nombre d'électron ayant la même énergie permet de déterminer la proportion de chaque élément chimique.

Lorsque l'échantillon irradié émet un électron de cœur, un électron de la couche externe peut perdre de l'énergie afin de le remplacer, l'énergie libérée peut provoquer l'émission d'un autre électron. Cet électron est appelé, électron Auger. Il forme des pics qui sont également visibles sur le spectre XPS.

1.4.9 Spectrométrie des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La ToF-SIMS est une technique d'analyse qui permet d'obtenir les informations chimiques de la surface des matériaux par spectroscopie de masse des fragments d'ions arrachés de leur surface. Son principe de fonctionnement est représenté à la figure 1.17.

Principe de fonctionnement : Un faisceau de particules d'ions primaires (Ga^+ , Bi_n^+ , Au^+ , C_{60}^+ , etc.) de quelques KeV bombarde un échantillon provoquant une cascade de collisions jusqu'à ce que des fragments moléculaires se détachent de la surface. Les fragments ionisés (ions secondaires) sont accélérés par une tension de sorte à rendre négligeable leur énergie cinétique initiale. La détermination du temps de vol qui sépare l'ion secondaire de l'analyseur permet de déduire sa masse m/z . Le spectre de masse obtenu donne l'intensité (nombre de fragments détectés) en fonction du rapport m/z .

$$E_C = zU_{AC} \Rightarrow \frac{m}{z} = \frac{2T^2 U_{AC}}{L^2} \quad (1.6)$$

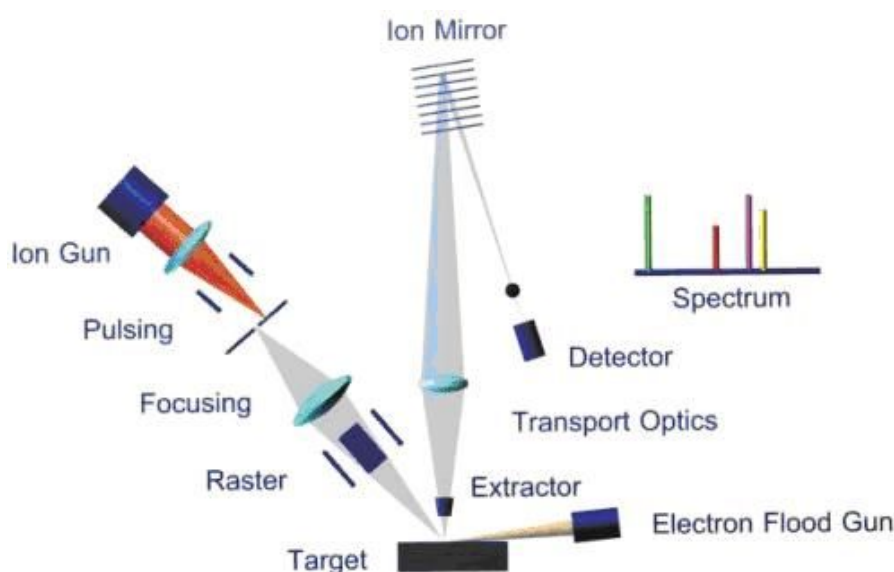


Figure 1.17: Principe de fonctionnement du ToF-SIMS.

C'est une analyse d'extrême surface (~ 5 nm). Elle peut être utilisée sur tous les échantillons compatibles avec l'ultravide (10^{-9} mBar). Il est possible de cartographier la composition chimique de l'échantillon en balayant sa surface avec les ions primaires. On peut également obtenir la composition chimique en profondeur d'un échantillon en utilisant un faisceau (Ar_n^+ , C_{60}^+ , Cs^+) pour creuser alternativement avec les séquences d'acquisition.

1.4.10 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet de visualiser les échantillons très fins avec une résolution de l'ordre nanométrique, ce qui permet de déduire la forme et la taille des particules et la manière avec laquelle elles sont agencées. Le schéma de son principe de fonctionnement est représenté à la figure 1.18.

Principe de fonctionnement : Un faisceau d'électron de très haute énergie est focalisé sur l'échantillon par des lentilles électromagnétiques. L'interaction de ce faisceau avec l'échantillon provoque des rayons X, des électrons secondaires, des électrons Auger et la transmission d'une partie du faisceau incident. Le faisceau transmis est dévié par une lentille objective qui donne une image de l'échantillon ou un diagramme de diffraction dans le plan focal. Les lentilles intermédiaires reprennent plusieurs fois l'image donnée par l'objectif et l'agrandissent en plusieurs étapes afin de la visualiser sur l'écran d'observation ou tout autre détecteur placé à l'extrémité de la colonne du microscope.

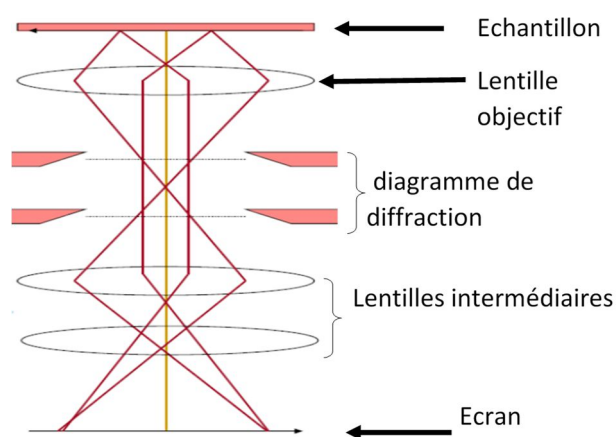


Figure 1.18: Schéma illustratif du principe de fonctionnement de la TEM.

1.5 Généralités sur le magnétisme

1.5.1 Origine du magnétisme

Le moment magnétique atomique est la résultante d'une contribution électronique

(10^{-23} A.m²) et d'une contribution nucléaire beaucoup plus faible (5×10^{-27} A.m²). Le moment magnétique électronique est lui-même composé d'un moment magnétique orbital μ_l , associé au mouvement de l'électron sur son orbite autour du noyau et d'un moment magnétique de spin μ_s , lié au moment cinétique de spin $\vec{S}$ de l'électron. Il est intéressant d'introduire une notion importante par la suite : le couplage spin-orbite. Ce couplage résulte de l'interaction entre les moments cinétiques de spin $\vec{S}$ et d'orbite $\vec{L}$ et par conséquent, entre les moments magnétiques associés. L'énergie de cette interaction est proportionnelle au produit scalaire $\vec{L} \cdot \vec{S}$:

$$\mathbf{E}_{\vec{L}\vec{S}} = \lambda. \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.7)$$

avec $\lambda = 2\mu_B\hbar dV/(mrd r)$ dans le cas où un seul électron est considéré

Le couplage spin-orbite influe sur le moment magnétique de certains éléments tels que les terres rares et est à l'origine de l'anisotropie magnétique dans les matériaux magnétiques amorphes. Lorsqu'un atome comporte plusieurs électrons, son moment magnétique $\vec{M}$ est associé au moment cinétique total $\vec{J}$, qui est la somme du moment magnétique orbital $-g_L\mu_B\vec{L}$ et du moment magnétique de spin $-g_S\mu_B\vec{S}$:

$$\vec{M} = -g\mu_B \vec{J} \quad (1.8)$$

où le facteur de Landé g s'exprime en fonction des nombres quantiques principaux (S , L , J). Du facteur de Landé dépendra la valeur de l'aimantation à saturation du matériau ($M_s = g\mu_B V/N$) et le rapport gyromagnétique ($\gamma = g\mu_B/\hbar$) [124].

Le magnétisme spontané des éléments de transition [3d] (Fe, Co, Ni) résulte de l'existence de sous-couches électroniques

incomplètes et par conséquent, les valeurs de $\vec{L}$ et de $\vec{S}$ associées sont non nulles. Les métaux amorphes riches en éléments de transition [3d] sont représentés sous forme d'un arrangement d'ions positifs plongés dans un nuage d'électrons de conduction. Les ions au voisinage des autres ions créent un champ électrique cristallin E_c . Ce champ électrique a pour effet de bloquer le moment cinétique orbital sans pour autant modifier la valeur du moment cinétique de spin de l'électron. Ainsi la seule contribution au moment magnétique total est le moment magnétique de spin avec $E_c \gg E_{\vec{L}\vec{S}}$. Le moment magnétique du cobalt massif vaut $1,85 \mu_B$ [125]. En conclusion, le magnétisme des éléments (Fe, Co, Ni) est décrit à partir d'un modèle d'électrons itinérants, contrairement au modèle des électrons localisés pour les terres rares ($E_c \ll E_{\vec{L}\vec{S}}$).

1.5.2 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique que possède un matériau où les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue donc à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques. Le nom de cette propriété est tiré de celle des ferrites. Les propriétés magnétiques des ferrites de type spinelle les plus simples s'interprètent dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme de Louis Néel. Selon son modèle, il existe deux sous réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont antiparallèles avec des valeurs inégales. Ces réseaux correspondent aux

deux types de sites cristallographiques A et B de la structure spinelle. Le modèle de Néel est basé sur l'existence d'un ordre magnétique qui résulte de l'interaction entre spins magnétiques des cations paramagnétiques (comme Fe^{2+} et Co^{2+}) via l'ion O^{2-} . Ce type de couplage est connu sous le nom de "super-échange". Ainsi, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations métalliques, de la longueur et de l'angle des liaisons entre les cations paramagnétiques engagés dans la structure spinelle. Trois types de couplage peuvent être observés entre les premiers proches voisins : un couplage antiferromagnétique entre les cations des sites A et ceux des sites B, caractérisé par une intégrale d'échange I_{AB} ($I_{AB} < 0$), un couplage entre les cations des sites A caractérisé par une intégrale d'échange I_{AA} et un couplage entre les cations des sites B auquel correspond une intégrale d'échange I_{BB} . Dans le matériau, les moments magnétiques sont alors soumis à des effets antagonistes qui sont ceux de l'interaction d'échange et de l'interaction dipolaire, et qui ont des portées différentes. On peut donc définir une longueur caractéristique d'échange qui sépare les zones d'influences privilégiées des deux interactions. Ainsi, selon la nature des particules et celle de la matrice, des interactions peuvent intervenir, à longue portée et à courte portée (couplage d'échange ou de super-échange entre spins d'atomes situés sur des surfaces voisines). Pour les interactions à courte distance, la structure atomique de l'interface sera déterminante. Il est important de signaler que le couplage entre cations paramagnétiques dans des sites identiques sont de loin plus faibles que celui entre les ions des sites A et B. En fait, ce sont les couplages les plus forts entre les sites A et B

qui imposent la structure antiparallèle des moments magnétiques de spins [126].

1.5.3 Ferromagnétisme et Antiferromagnétisme

Le ferromagnétisme est un phénomène qui peut se présenter sous une forme très intense. Pour cette raison, beaucoup d'applications du magnétisme relèvent de ce comportement. Toutefois, les raisons physiques derrière ce comportement relèvent de la physique quantique et sont très complexes. On peut malgré tout dire que les atomes des matériaux ferromagnétiques bénéficient d'un moment magnétique qui provient de la somme non-nulle des spins des électrons et des mouvements orbitaux. Les moments magnétiques de chaque atome interagissent les uns avec les autres pour s'aligner ensemble, ce qui leur donne une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique extérieur. Il en résulte des zones, appelées domaines magnétiques, au sein desquelles les moments magnétiques de tous les atomes sont orientés dans la même direction. La taille de ces domaines magnétiques est de l'ordre du micromètre et un grain dans un matériau polycristallin peut en contenir plusieurs. En l'absence de champ magnétique extérieur, la direction de chaque domaine magnétique est aléatoire et par conséquent l'aimantation résultante est nulle. Cependant, en appliquant un champ magnétique extérieur, ces domaines se déforment afin de se réaligner dans la direction du champ appliqué, d'où en découle une perméabilité très grande devant 1. La figure 1.19 illustre schématiquement l'orientation des moments magnétiques des atomes à l'intérieur d'un domaine magnétique en l'absence de champ magnétique externe [127].

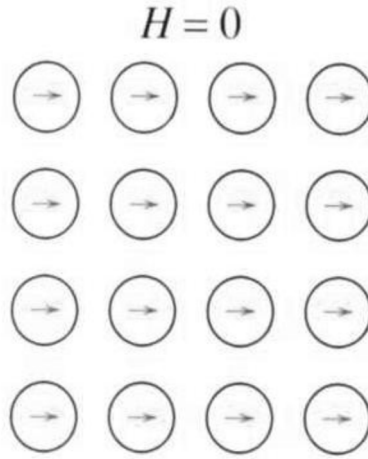


Figure 1.19: Orientation des moments magnétiques des atomes dans un domaine magnétique.

La susceptibilité des matériaux ferromagnétiques (de l'ordre de 10^3) est nettement plus élevée que celle des matériaux paramagnétiques (de l'ordre de 10^{-5}), d'où les matériaux ferromagnétiques s'aimantent très facilement. Quelques exemples d'éléments ferromagnétiques et leur perméabilité relative sont donnés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3: Perméabilité μ_r et température de curie T_C de certains éléments ferromagnétiques.

Eléments	Perméabilité relative μ_r	Température de curie T_C (K)
Nickel	600	627
Cobalt	250	1388
Fer	5000	1043

Outre ces quelques éléments connus, plusieurs terres rares sont également ferromagnétiques. En connaissant certains critères relevant de la mécanique quantique et de la thermodynamique, on peut arriver à faire des alliages ferromagnétiques à partir d'éléments qui à l'état pur

ne le seraient pas. Quelques exemples de ces alliages sont entre autres les systèmes Cu-Mn, Cu-Mn-Sn et Cu-Mn-Al. Comme le paramagnétisme, le ferromagnétisme dépend de la température. Effectivement, l'agitation thermique a pour effet de nuire à l'alignement du moment magnétique des atomes les uns avec les autres. La susceptibilité de ces matériaux diminue donc avec l'augmentation de la température jusqu'à la température de Curie (T_c) où le phénomène disparaît complètement pour laisser place au paramagnétisme. Le Tableau 1.3 donne quelques valeurs de température de Curie.

On distingue deux types de matériaux ferromagnétiques :

- Les matériaux ferromagnétiques doux qui ont une grande aimantation rémanente et un champ coercitif H_c inférieur à 1000 A/m
- Les matériaux ferromagnétiques durs qui ont une petite aimantation rémanente avec un champ coercitif supérieur à 10000 A/m

L'antiferromagnétisme par contre, est un des comportements magnétiques les moins répandus. Dans les matériaux antiferromagnétiques il y a aussi un couplage entre les moments magnétiques des atomes sauf qu'au lieu de tous s'aligner dans le même sens, ils s'alignent de manière antiparallèle. C'est-à-dire que les moments s'alignent dans la même direction mais de sens opposés les uns par rapport aux autres, ce qui entraîne l'annulation du moment magnétique total. Quelques exemples de matériaux antiferromagnétiques sont le chrome, certains oxydes (FeO, NiO, MnO, CoO et Co_3O_4) et d'autres composés (MnS, CrSb, FeCO_3 , MnF_2 , FeCl_2 ,

CoCl₂, NiCl₂ et MnTe). La figure 1.20 montre la configuration des moments magnétiques dans le MnO [127].

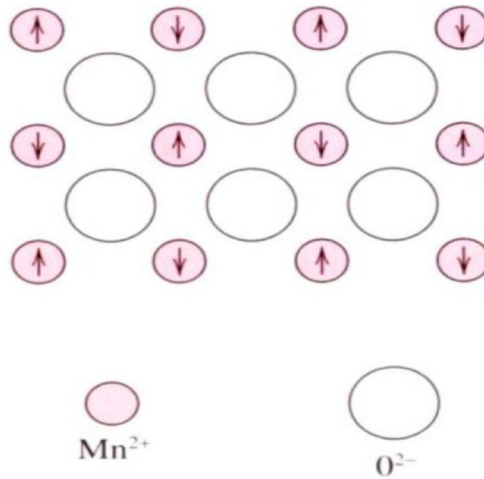


Figure 1.20: Orientation des moments magnétiques des atomes dans le MnO.

Puisqu'il s'agit d'un phénomène de faible intensité, les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas beaucoup d'intérêt outre le fait qu'ils ont beaucoup aidé à comprendre l'origine des différents comportements magnétiques. Les ferrites sont à mi-chemin entre les matériaux ferromagnétiques et les matériaux antiferromagnétiques en ce sens qu'ils se comportent comme un matériau ferromagnétique sauf que l'origine de leur perméabilité élevée provient d'un cas particulier d'antiferromagnétisme. En effet, tout comme pour les matériaux antiferromagnétiques les atomes des matériaux ferrimagnétiques bénéficient de moments dipolaires non-nuls et sont orientés de manière antiparallèle les uns aux autres. Par contre, pour les matériaux ferrimagnétiques, les moments magnétiques des atomes ne sont pas tous égaux et pour cette raison, contrairement

aux matériaux antiferromagnétiques, ils possèdent un moment magnétique global non-nul [128]. La figure 1.21 montre schématiquement la différence entre l'orientation des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique.

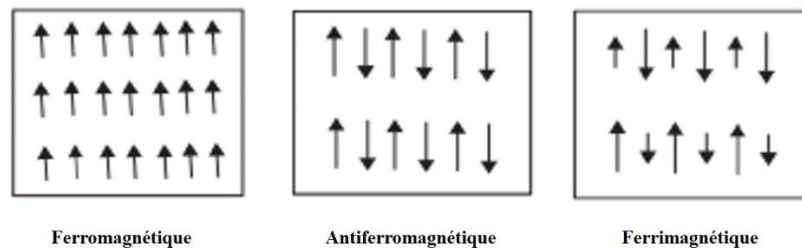


Figure 1.21: Orientation des moments magnétiques dans différents types de matériaux.

1.5.4 Domaines magnétiques et cycle d'hystérésis

Dans un matériau polycristallin, les cristallites ont des dimensions assez importantes comparées à la longueur d'échange. Ainsi, afin de minimiser son énergie magnétique, chaque cristallite se subdivise naturellement en plusieurs domaines magnétiques de même orientation dits "domaines de Weiss" séparés par des interfaces appelées parois de Bloch (voir Figure 1.22a).

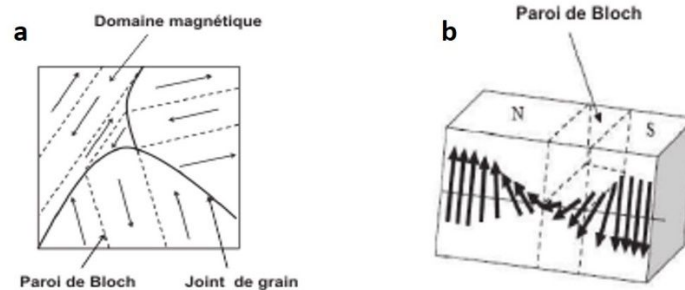


Figure 1.22: Domaines magnétiques et parois de Bloch d'un matériau ferromagnétique.

Cette notion de domaine magnétique séparé par des parois est fondamentale pour la compréhension du comportement de ferrites doux. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique entraîne une orientation de tous les dipôles magnétiques élémentaires dans la même direction. Cette aimantation s'effectue en général sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Si l'ensemble des dipôles magnétiques du matériau sont orientés dans une même direction, le matériau est aimanté à saturation (figure 1.22b).

Cette situation correspond à un état d'énergie élevé, car les lignes d'induction sortent du cristal pour fermer le circuit magnétique. Une subdivision en domaines de différentes orientations est énergétiquement plus favorable, car cela permet de maintenir le champ magnétique à l'intérieur du cristal. La taille minimale des domaines est cependant limitée en raison de l'augmentation d'énergie associée à la formation des parois de Bloch. Dans la situation optimale, le gain énergétique associé à la formation de petits domaines est compensé par la perte énergétique liée à la formation des parois. Les domaines de Weiss, dont les dimensions sont en général inférieures à 100 μm ,

peuvent être observés par différentes méthodes microscopiques (optiques ou électroniques).

Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température. Cette aimantation dépend de la température, du champ extérieur appliqué et des champs auxquels elle a été soumise auparavant (rémanence M_r). Elle peut être nulle même en dessous de la température de Curie pour un corps ferromagnétique : on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci est dû au fait que l'intérieur du matériau est subdivisé en domaines magnétiques. Chaque domaine présente une aimantation spontanée dont la direction est différente des autres, de sorte que le moment résultant de l'échantillon soit nul. Cependant, l'application d'un champ magnétique modifie la répartition des domaines, d'où la variation de l'aimantation selon la courbe de première aimantation matérialisée à la Figure 1.23.

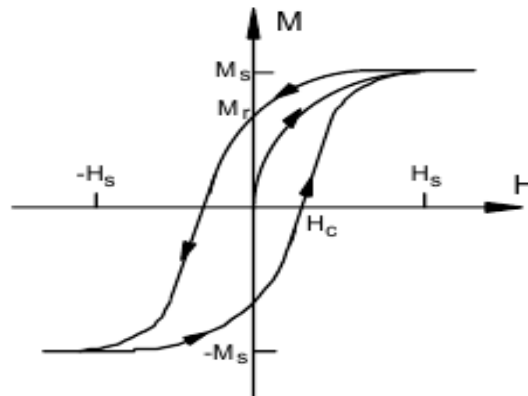


Figure 1.23: Cycle d'hystérésis.

Avec M_s : aimantation à saturation pour $H > H_s$; $M_s(H) = \text{const.}$; M_r : aimantation rémanente (ou résiduelle) lorsque le champ H est ramené à 0 ; H_c : champ coercitif = intensité du champ magnétique H inversé,

nécessaire pour annuler l'aimantation et H_s : champ de saturation correspondant à M_s [129].

Au fur et à mesure que le champ augmente, l'aimantation a tendance à se saturer et on parle de l'aimantation à saturation (M_s). Si on fait ensuite varier le champ entre deux valeurs du champ coercitif, $\pm H_c$, la variation de l'aimantation n'est pas réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Dans un monocristal, il existe des directions de facile aimantation, qui sont celles privilégiées où se dirige l'aimantation.

1.5.5 Anisotropie magnétique

1.5.5.1 Anisotropie magnétocristalline

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline tend à aligner l'aimantation suivant certaines directions particulières dites directions de facile aimantation. L'aimantation d'un monocristal sera donc plus ou moins facile selon l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport aux axes du réseau cristallin. Cette anisotropie résulte de l'interaction des moments avec le réseau cristallin.

En effet, les spins interagissent avec le moment angulaire orbital, très faible, par couplage spin-orbite. Les orbitales sont liées par les champs électrostatiques et les intégrales de recouvrement aux axes cristallographiques. Ainsi, « les spins voient les axes cristallographiques à travers le souvenir des valeurs orbitales ».

Dans le cas d'un cristal de symétrie cubique, la densité d'énergie d'anisotropie prend la forme de l'équation suivante :

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (1.9)$$

où α_1 , α_2 et α_3 sont les cosinus directeurs de l'aimantation $\vec{M}$ par rapport aux axes cubiques ; K_1 et K_2 , les constantes d'anisotropie magnétocristalline, caractéristiques du matériau. K_1 varie généralement

entre $10^3 \text{ ergs.cm}^{-3}$ pour les matériaux doux et $10^6 \text{ ergs.cm}^{-3}$ pour les matériaux durs. E est nul si $\vec{M}$ est parallèle aux arêtes du cube. Dans les autres cas :

Si $K_1 > 0$: $E > 0$ et les arêtes sont des axes de facile aimantation,

Si $K_1 < 0$: $E < 0$ et les arêtes sont des axes de difficile aimantation.

Dans le cas où l'on a une réduction de la dimensionnalité (couches minces ou nanostructures), il faut prendre en compte la rupture de symétrie de translation au niveau des atomes de surface et d'interface, qui leur confère une anisotropie différente de celles des atomes situés au cœur du cristal. En effet, les atomes situés à la surface des particules, ont un environnement chimique, structural et magnétique qui diffère de celui des atomes de cœur. Ceci entraîne un désordre magnétique de surface, d'où une énergie d'anisotropie de surface. Il convient alors d'ajouter un terme supplémentaire, l'énergie magnétocristalline de surface, introduite par Néel [130]. Cette énergie dépend de nombreux facteurs, et son importance relative augmente lorsque le diamètre des particules décroît du fait de l'augmentation de la proportion des atomes en surface. Dans le cas d'une surface de haute symétrie du type (001) ou (111), l'énergie magnétocristalline de surface s'écrit :

$$E_s = K_s \sin^2 \Theta \quad (1.10)$$

où K_s est la constante d'anisotropie magnétocristalline de surface et Θ est l'angle que fait l'aimantation avec la normale à la surface [129].

1.5.5.2 Anisotropie magnétoélastique

Un autre type d'anisotropie magnétique, est l'anisotropie magnétoélastique. Cette anisotropie naît des contraintes et des déformations résiduelles au niveau des interfaces. Ces contraintes

peuvent affecter l'anisotropie magnétocristalline et modifier l'orientation de l'aimantation par le biais d'un couplage magnétoélastique. Pour des déformations faibles, la densité d'énergie magnétoélastique s'exprime de façon générale sous la forme.

$$E_{me} = \sum_{i,j,k,l} B_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \varepsilon_{kl} \quad (1.11)$$

où B_{ijkl} sont les coefficients magnétoélastiques du matériau magnétique, α_i et α_j sont les cosinus directeurs de l'aimantation dans la base choisie et ε_{kl} sont les composantes du tenseur déformation. Notons que cette énergie magnétoélastique, peut devenir importante lorsque des contraintes extérieures existent.

1.5.5.3 Anisotropie de forme

Cette anisotropie, liée à la géométrie de l'échantillon, résulte de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques sur l'ensemble de l'échantillon. Elle se traduit par l'existence d'un champ induit, appelé champ dipolaire ou champ démagnétisant, dû à la discontinuité de la composante normale de l'aimantation à la surface. Cette anisotropie de forme tend à faire coucher l'aimantation dans le plan [129].

PARTIE II: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

2 METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

2.1 Réactifs utilisés

Les amandes de palmiste ont été achetées au marché au Cameroun. Le chlorure de cobalt(II) hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %, Sigma Aldrich) ; le nitrate de fer(III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) ; le nitrate de lanthane hexahydraté ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99 %) (St. Louis, Missouri, USA) ; le nitrate de cobalt(II) hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0 %, Sigma Aldrich, Darmstadt, Allemagne) ; l'hydroxyde de potassium (KOH, 85 % Carl Roth, Karlsruhe, Germany) ; l'acide sulfurique (95 %, VWR, Fontenay Sous Bois, France) ; l'acide nitrique (65 %, VWR, Darnstadt, Allemagne) et l'hexane (97 %, VWR, Gliwice, Pologne) ont été utilisés tels que reçus sans autre forme de purification.

2.2 Synthèse du ligand carboxylate

La synthèse du ligand carboxylate s'est effectuée en deux étapes : l'huile de palmiste a été d'abord extraite des amandes de palmiste et l'huile extraite a été saponifiée par réaction avec une solution d'hydroxyde de potassium afin de libérer les carboxylates en solution. La quantité de carboxylates obtenue a été déterminée par dosage pH-métrique.

2.2.1 Extraction de l'huile de palmiste

L'extraction de l'huile de palmiste a été effectuée dans une structure traditionnelle entre les mois de juin à août 2017 dans la ville

de Bafang, située dans le Département des Haut-Plateaux, Région de l'Ouest au Cameroun. Les amandes de palmistes ont été achetées sur le marché local, conditionnées en sac de 50 kg au mois de mai 2017.

Les graines de palmiste sont placées sur une plaque métallique parsemée de petits trous, surélevée par rapport au sol horizontal, en dessous de laquelle il y a un espace vide. Un appareil électrique commandé manuellement, souffle de la chaleur issue de la combustion du bois dans un four fait en terre cuite, vers le dessous de la plaque métallique. Les graines de palmiste sont ainsi séchées via la chaleur produite par le feu de bois pendant deux jours. Le chauffage a pour but d'éliminer l'eau contenue dans les graines de palmistes. Une perte de masse de 19,8 % a été notée.

Les amandes de palmiste issues du séchage sont ensuite déversées dans un moulin à écraser électrique. Lorsque le moulin est mis en marche, il libère d'un côté, la pulpe des graines de palmiste, et de l'autre côté, l'huile de palmiste brûlante de couleur noire. Cette couleur provient de la présence dans l'huile, de la poudre noire de palmiste calcinée.

L'huile de palmiste noire est ensuite aspirée par une pompe et envoyée vers un dispositif qui joue le rôle de filtre. Ce dispositif est constitué de boucles métalliques creuses de forme rectangulaire susceptibles de s'emboîter, séparées par d'épais tissus qui se laissent traverser par l'huile tout en retenant les particules d'amande de palmiste calcinée. On obtient à la sortie de ce filtre, une huile de couleur jaune qui coagule en refroidissant. La figure 2.1 décrit le processus d'extraction de l'huile de palmiste.

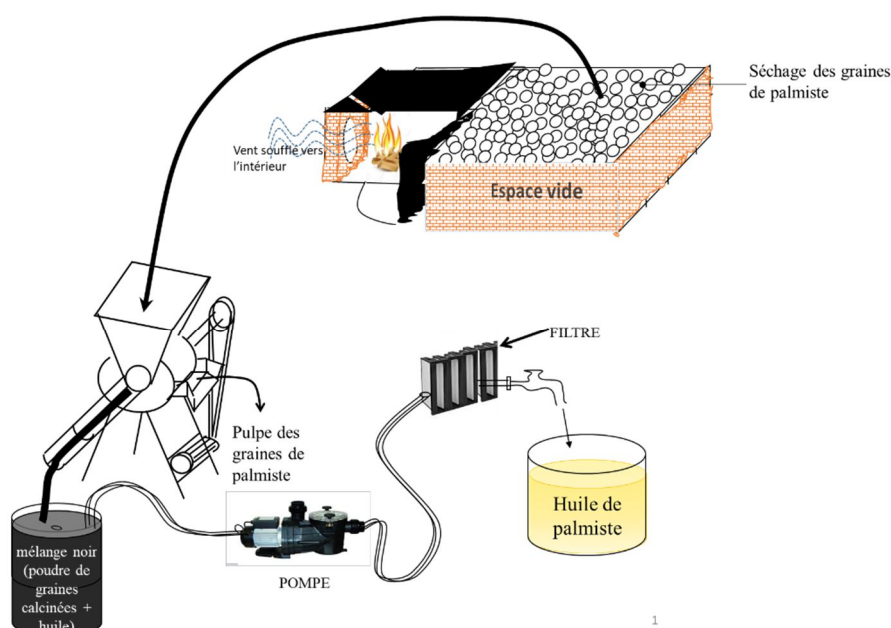
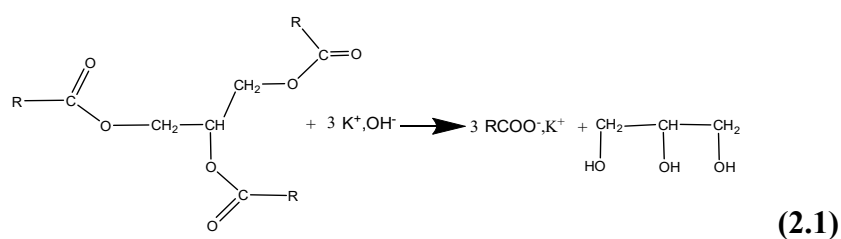


Figure 2.1: Procédure d'extraction de l'huile de palmiste.

2.2.2 Obtention et dosage des carboxylates de potassium

La réaction de saponification est la réaction entre un triester d'acide gras et les ions hydroxydes. Elle conduit à l'obtention du savon (carboxylates d'acides gras) et du glycérol suivant l'équation 2.1. La réaction de saponification est lente, exothermique et totale.



Le choix de la source des ions hydroxydes s'est porté sur l'hydroxyde de potassium à cause de sa tendance à former les savons mous, par conséquent plus soluble en milieu aqueux, en présence des triglycérides. La réaction de saponification a été effectuée par ajout de

30 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH (1,375 M) dans un ballon contenant 9,98 g d'huile de palmiste fondue. Le mélange est maintenu sous agitation, dans un dispositif à reflux, à la température d'ébullition de l'eau, à différents temps de réaction (2h, 3h, 6h, 7h, 8h). Les solutions obtenues à chaque fois sont transvasées dans une ampoule à décanter contenant 10 mL d'hexane. Le mélange obtenu est homogénéisé et laissé au repos pendant 24 heures. Il se forme deux phases : une phase aqueuse contenant les carboxylates formés et une phase non aqueuse.

5 mL de la solution aqueuse de carboxylate précédente est prélevé avec une pipette et introduit dans un bécher contenant 15 mL d'eau. L'ensemble est homogénéisé et titré avec une solution d'acide sulfurique (0,25M). Le pH-mètre utilisé dans le cadre de ce travail est de marque inoLAB® 7110. Il a été calibré à chaque fois par les solutions tampons de pH = 7 et 10.

2.3 Méthode de synthèse de carboxylates métalliques (précurseurs)

Des résultats de dosage pH-métrique, deux méthodes de synthèses ont été adoptées pour la synthèse des précurseurs métallo-organiques. Ces méthodes de synthèse ont été appelées voie de synthèse 1 et voie de synthèse 2. Ces méthodes de synthèse diffèrent par la quantité initiale d'huile utilisée lors de la réaction de saponification.

- **Par la voie de synthèse 1** : La solution de carboxylate utilisée résulte de la réaction de la solution d'hydroxyde de potassium avec 9,98 g d'huile de potassium pendant 2 heures (courbe noire

de la figure 3.1). Cette solution réagit directement avec une solution contenant les ions métalliques cibles.

- **Par la voie de synthèse 2 :** La solution de carboxylate utilisée résulte de la réaction de la solution d'hydroxyde de potassium avec une quantité double d'huile par rapport à celle précédente, soit 19,8 g (courbe jaune de la figure 3.3). Carboxylates de cobalt fer

Ils ont été synthétisés en utilisant deux solutions différentes de carboxylates issues de la saponification de l'huile de palmiste : La solution de carboxylate obtenue par la voie 1 et la solution de carboxylate obtenue par la voie 2. Pour chaque voie de synthèse, les précurseurs métallo-organiques ont été obtenus en faisant réagir les solutions de carboxylate avec les solutions métalliques de cobalt fer en contenant en pourcentage molaire de fer 1, 2, 3, 4, 10, 20 et 30 %. Les précurseurs métallo-organiques obtenus par la voie 1 (respectivement obtenus par la voie 2) ont été nommés S (respectivement nommés S') suivi d'un chiffre qui indique le pourcentage molaire de fer contenu dans l'échantillon. Par exemple l'échantillon S10 (respectivement l'échantillon S'10) est celui obtenu en utilisant la solution de carboxylates issue de la voie 1 (respectivement issue de la voie 2) et contenant 10 % d'atomes de fer et 90 % d'atomes de cobalt.

Par la voie 1, on utilise la phase aqueuse de la solution de carboxylate obtenue par réaction entre 9,98 g d'huile de palmiste et 30 mL de solution aqueuse de KOH (1,375 mol/L), à la température de 100 °C, pendant 2 heures dans un dispositif à reflux. Pour chaque synthèse, 5 mL de phase aqueuse a été utilisée. Elle réagit avec une solution contenant les ions cobalt et les ions fer dans les proportions désirées.

Pour synthétiser un précurseur contenant en pourcentage molaire métallique 90 % de cobalt et 10 % de fer par exemple, on verse goutte à goutte, 10 mL d'une solution aqueuse contenant 0,516 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,097 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 5 mL de la solution de carboxylate. Il se forme un précipité de couleur vert qui est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché à l'air. Le tableau 2.1 donne les proportions des réactifs utilisés pour la synthèse des précurseurs métallo-organiques.

Tableau 2.1: Proportions des sels métalliques utilisés lors de la synthèse des carboxylates de fer-cobalt (précurseurs) par la voie 1.

Réactifs	S0	S1	S2	S3	S4	S10	S20	S30
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	0.602	0.593	0.584	0.576	0.567	0.516	0.438	0.367
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	0	0.010	0.020	0.030	0.040	0.097	0.186	0.267

Par la voie 2, on utilise la phase aqueuse de la solution de carboxylate obtenue par réaction entre 19,8 g d'huile de palmiste (double de la masse d'huile précédente) et 30 mL de solution aqueuse de KOH (1,375 mol/L), à la température de 100 °C, pendant 2 heures dans un dispositif à reflux. Pour chaque synthèse, 3,8 mL de la phase aqueuse du mélange obtenu est utilisé. Chaque volume de solution prélevée est acidifié avec 2,5 mL d'une solution d'acide nitrique 0,5 M afin de neutraliser les ions hydroxydes restants en solution. La solution obtenue réagit avec 10 mL d'une solution contenant les ions cobalt et fer dans les proportions désirées. Pour synthétiser par exemple le précurseur S'10 qui contient 10 % de fer et 90 % de cobalt, on acidifie 3,8 mL de solution de carboxylate avec 2,5 mL d'une solution d'acide nitrique. A la solution obtenue, on verse goutte à goutte 10 mL d'une solution aqueuse

contenant 0,219 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,013 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Il se forme un précipité marron qui est filtré, lavé et séché. Il devient vert en séchant. Le tableau 2.2 donne les proportions des réactifs métalliques utilisés lors de la synthèse.

Tableau 2.2: Proportions des sels métalliques utilisés lors de la synthèse des carboxylates de fer-cobalt (précurseurs) par la voie 2.

Réactifs (g)	S'0	S'1	S'2	S'3	S'4	S'10	S'20	S'30
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	0.243	0.241	0.238	0.236	0.233	0.219	0.194	0.170
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	0.000	0.003	0.007	0.010	0.013	0.034	0.067	0.101

Expérimentalement, il est difficile et peu fiable de mesurer des masses très petites tel que c'est le cas avec les masses de nitrate de fer dans le tableau 2.2. Pour les échantillons S'0, S'1, S'2, S'3 et S'4, 10 mL d'une solution de nitrate de fer contenant 10 fois la masse présentée dans le tableau 2.2 est préparé. 1 mL de cette solution est prélevé et ajouté dans un bécher contenant la masse de nitrate de cobalt adéquate. Le volume final de la solution métallique est ajusté à 10 mL, puis utilisé dans la réaction avec la solution de carboxylate.

Pour obtenir les oxydes métalliques correspondants, les carboxylates de fer-cobalt obtenus par la synthèse par la voie 1 et la synthèse par la voie 2 ont été calcinés respectivement à 400 °C et 600 °C sous atmosphère air. Ces températures ont été déduites de l'analyse TGA. Le processus de calcination des carboxylates de fer-cobalt s'est déroulé à l'intérieur des fours à moufle de l'Université Catholique de Louvain, Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN), appartenant à l'équipe de recherche de la Prof. Sophie Hermans. Les

échantillons sont introduits dans des creusets en céramique et disposés dans un four à moufle. La température du four est programmée pour augmenter à la vitesse de 10 °C/min jusqu'à 400 °C pour les carboxylates obtenus par synthèse par la voie 1 et 600 °C pour les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2. Une fois cette température atteinte, elle est maintenue pendant 1 heure. Les échantillons sont retirés après refroidissement du four.

2.3.1 Carboxylates de lanthane

Ils ont été obtenus par réaction des ions lanthane avec

- une solution de carboxylates issue de la saponification de l'huile de palmiste en utilisant la méthode de synthèse par **(a)** la voie 1 et **(b)** la voie 2
- **(c)** une solution d'octanoate issue de la réaction de l'acide octanoïque et l'hydroxyde de lithium.

Les précurseurs métallo-organiques obtenus en utilisant la solution de carboxylate issue de la de synthèse par la voie 1 (issue de la synthèse par la voie 2) ont été désignés par La(voie 1) (désigné par La(voie 2)). Le précurseur métallo-organique obtenu en utilisant l'acide octanoïque a été désigné par Laoct.

(a) Synthèse du carboxylate de lanthane par la voie 1

A 5 mL d'une solution de carboxylates de potassium obtenue de la saponification de l'huile de palmiste par de l'hydroxyde de potassium par la voie 1, on ajoute sous agitation constante 10 mL d'une solution aqueuse contenant 0,773 g de nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il se forme instantanément un précipité blanc qui est filtré, lavé et séché à l'air.

(b) Synthèse du carboxylate de lanthane par la voie 2

A 3,8 mL d'une solution de carboxylates de potassium obtenue par saponification entre l'huile de palmiste et l'hydroxyde de potassium par la voie 2 et contenu dans un bécher, on ajoute sous agitation constante, 2,5 mL d'acide nitrique de concentration 0,5 mol/L à partir d'une burette. Au mélange obtenu, on ajoute goutte à goutte 10 mL d'une solution aqueuse contenant 0,569 g de nitrate de lanthane. Il se forme instantanément un précipité blanc qui est filtré, lavé et séché.

(c) Synthèse de l'octanoate de lanthane

L'hydroxyde de lithium LiOH a été choisi pour arracher le proton de l'acide octanoïque. Le choix de cette base se justifie par le souci de respecter les conditions expérimentales utilisées par Kamta et al. pour former l'octanoate en solution [113]. Aussi, à 1 mL d'acide octanoïque contenu dans un bécher, on ajoute goutte à goutte 0,259 g d'hydroxyde de lithium monohydraté LiOH.H₂O dissout dans 10 mL d'eau distillée. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 1 heure, pour s'assurer d'avoir arraché le proton de l'acide octanoïque. Puis on ajoute goutte à goutte au mélange obtenu, 10 mL d'une solution aqueuse contenant 0,894 g de nitrate de lanthane hexahydraté. Il se forme instantanément un précipité blanc qui est filtré, lavé et séché à l'air.

L'oxyde de lanthane a été obtenu par calcination des précurseurs à 800 °C sous atmosphère air. Les températures de calcination ont été déterminées par l'analyse thermogravimétrique des précurseurs. Le processus de calcination des carboxylates de lanthane s'est déroulé tantôt à l'intérieur des fours à moufle de l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, appartenant à l'équipe de recherche de la Prof.

Sophie Hermans ; tantôt dans le four cylindrique de l'Université de Yaoundé I, plus précisément à l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé I, département de Chimie, appartenant à l'équipe de recherche du Prof. John Lambi Ngolui. Les échantillons sont introduits dans des creusets en céramique et placés dans le four à moufle. Quel que soit le four utilisé, il a été programmé pour une augmentation de la température à la vitesse de 10 °C/min jusqu'à 800 °C. Cette température est ensuite maintenue pendant 1 heure, puis on laisse refroidir le four et on prélève les échantillons.

2.3.2 Carboxylates de cobalt-lanthane et de fer-lanthane

Les précurseurs métallo-organiques de LaCoO_3 et de LaFeO_3 ont été synthétisés par réaction entre les métaux cibles et les solutions de carboxylates obtenues par la voie 1 et par la voie 2. Les composés de cobalt lanthane carboxylate et de fer lanthane carboxylate ont été, respectivement, désignés par LaCo et LaFe, suivis de la voie de synthèse de carboxylates utilisée. Le composé LaFe(voie 1) par exemple est celui contenant du fer et du lanthane, synthétisé en utilisant les carboxylates obtenus par synthèse par la voie 1.

Synthèse des carboxylates de cobalt lanthane par la voie 1 : A 5 mL d'une solution de carboxylates obtenue par la voie 1, on verse sous agitation constante, 10 mL d'une solution aqueuse contenant 0,438 g de nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,295 g de nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il se forme instantanément un précipité bleu clair. Ce dernier est filtré, rincé à l'eau ultra pure, puis séché à l'air. Le précipité garde sa couleur après séchage.

Synthèse des carboxylates de cobalt lanthane par la voie 2 : On verse sous agitation constante, à partir d'une burette, 2,5 mL d'une solution d'acide nitrique 0,5 M pour neutraliser les ions hydroxydes restants dans 3,8 mL d'une solution de carboxylates obtenue par synthèse par la voie 2. A la solution obtenue, on verse goutte à goutte, 10 mL d'une solution métallique contenant 0,181 g de nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,122 g de nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il se forme instantanément un précipité rose clair qui est filtré, rincé à l'eau ultra pure et séché à l'air. Ce précipité présente la particularité de passer progressivement du rose au vert lors du séchage. Le processus de changement de coloration n'est pas réversible.

Synthèse des carboxylates de fer-lanthane par la voie 1 : A 5 mL d'une solution de carboxylates obtenue par la voie 1, on verse sous agitation constante, 10 mL d'une solution aqueuse métallique contenant 0,365 g de nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,341 g de nitrate de fer hexahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il se forme instantanément un précipité rouille. Ce dernier est filtré, rincé à l'eau ultra pure, puis séché à l'air. Le précipité garde sa couleur après séchage.

Synthèse des carboxylates de fer-lanthane par la voie 2 : On verse sous agitation constante, à partir d'une burette, 2,5 mL d'une solution d'acide nitrique 0,5M pour neutraliser les ions hydroxydes restant dans 3,8 mL d'une solution de carboxylates obtenue par synthèse par la voie 2. A la solution obtenue, on verse goutte à goutte 10 mL d'une solution métallique contenant 0,181g de nitrate de lanthane hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,169 g de nitrate de fer hexahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

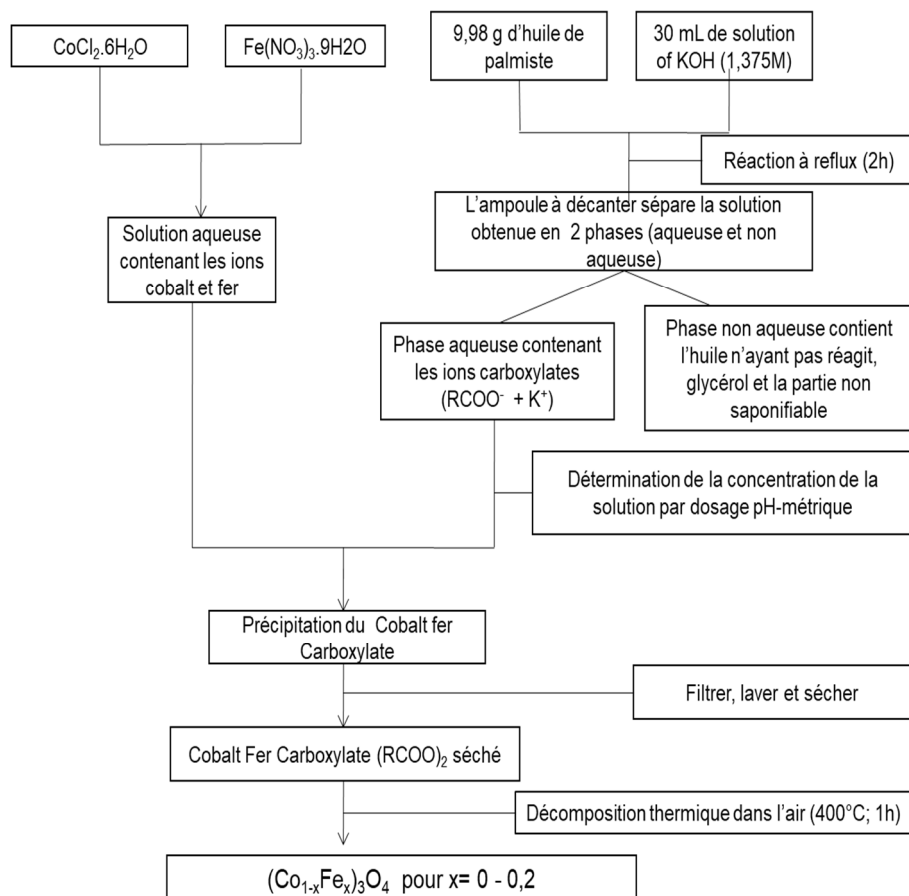
Il se forme instantanément un précipité rouille qui est filtré, rincé à l'eau ultra pure et séché à l'air. La coloration de ce précipité ne change pas après séchage.

Les oxydes pérovskites LaFeO_3 et LaCoO_3 ont été obtenus par calcination des carboxylates des métaux correspondants à 800 °C. Cette température a été déterminée à partir des résultats de l'analyse TGA. Le processus de calcination des carboxylates de lanthane s'est déroulé tantôt à l'intérieur des fours à moufle de l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, appartenant à l'équipe de recherche de la Prof. Sophie Hermans ; tantôt dans le four cylindrique de l'Université de Yaoundé I, plus précisément à l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé I, département de Chimie, appartenant à l'équipe de recherche du Prof. John Lambi Ngolui. Le processus de calcination des carboxylates de lanthane-cobalt et des carboxylates de lanthane-fer s'est effectué de la même manière que celui de la calcination des précurseurs d'oxyde de lanthane plus haut décrit.

2.3.3 Récapitulatif du procédé de synthèse

Le diagramme de la figure 3.1a et 3.1b récapitulent les méthodes de synthèse par la voie 1 et la voie 2 jusqu'à l'obtention des oxydes métalliques. Les métaux fer cobalt ont été choisis pour illustrer chacune des voies de synthèse. Certains détails de synthèse par la voie 2 sont en couleur rouge, afin de marquer les subtilités qui distinguent les deux voies.

Synthèse des oxydes métalliques par la voie 1



(a)

Synthèse des oxydes métalliques par la voie 2

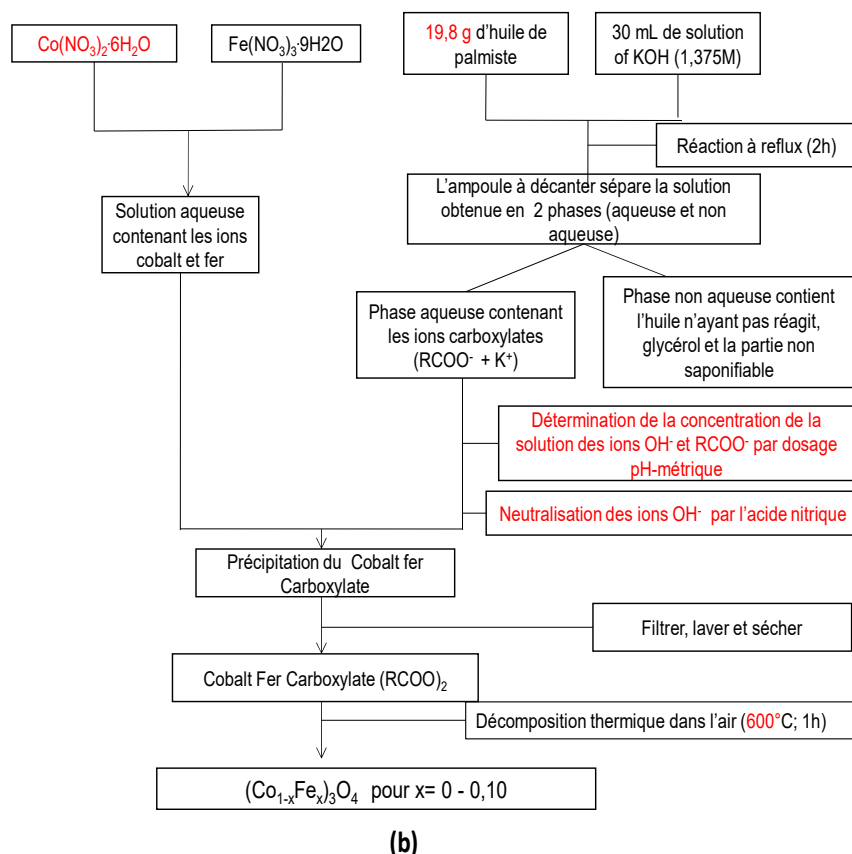


Figure 2.2: Diagramme décrivant le processus de synthèse de $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ par (a) la voie 1 et (b) la voie 2.

2.4 Caractérisation des carboxylates métalliques

Les précurseurs obtenus ont été caractérisés par ICP-AES, par FTIR, chromatographie en phase gazeuse et TGA.

2.4.1 Analyse ICP-AES

L'analyse ICP-AES des échantillons a été réalisée à l'Université Catholique de Louvain, Institut ELI (« Earth and Life Institute »), au bâtiment Boltzmann. Cette technique a été utilisée pour la détermination des taux métalliques contenus dans les précurseurs

métallo-organiques de cobalt-fer. L'appareil utilisé était un Thermo Jarell Ash Iris Advantage. Environ 40 mg d'échantillons sont digérés dans une solution d'acide mixte (3 ml d'acide nitrique concentré + 1 mL d'acide chlorhydrique concentré) et la solution obtenue est ramenée par dilution à 500 mL. Les mesures ont été faites sur cette dernière solution.

2.4.2 Analyse Infra Rouge

L'analyse infrarouge des échantillons a été réalisée à l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, pôle Bio & Soft Matter (BSMA), au bâtiment Boltzmann. Elle a été utilisée pour identifier les groupes chimiques fonctionnels présents dans les échantillons. Les précurseurs obtenus par synthèse par la voie 1 et leurs produits de calcination ont été analysés par un appareil Nicolet Nexus 870 Fourier Transformer Infra Rouge (FTIR) spectrometer en mode transmission. Tous les échantillons ont été préparés par la méthode des pastilles de KBr et les spectres enregistrés avec une résolution de 64 scans/4 cm⁻¹. Cet appareil a été endommagé par suite, c'est la raison pour laquelle les précurseurs obtenus par synthèse par la voie 2 ont été analysés par un microscope infrarouge Thermo Scientific Nicolet iN10 en mode transmission. Les précurseurs obtenus par synthèse par la voie 2 ont été préparés en les pressant avec une petite spatule sur un cristal transparent KRS-5. Les produits de décomposition ont été préparés par la méthode des pastilles de KBr. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 64 scan/16 cm⁻¹.

2.4.3 Chromatographie en phase gazeuse

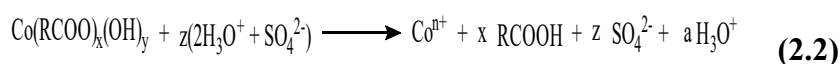
La chromatographie en phase gazeuse des échantillons a été effectuée à l'Université Catholique de Louvain, Institut IBST

(« Institute of Biomolecular Science and Technology », dans l'équipe de recherche du prof. Yvan Larondelle. Elle a permis de déterminer la nature et proportion de chaque acide gras présent dans l'huile de palmiste de départ et dans les précurseurs métallo-organiques synthétisés.

L'analyse des acides gras contenus dans l'huile de palmiste a été effectuée par la méthode décrite par Folch et al. [131]: Une saponification avec une solution de concentration 0,1 M de KOH/MeOH à 70 °C pendant 1 h, suivi par une estérification avec une solution 1,2 M de HCl/MeOH à 70 °C pendant 20 minutes. Une solution hexane-eau (95 :5) est utilisée pour extraire les acides gras méthylés. Ces derniers sont analysés par un chromatographe Thermoquest (Milan, Italy) équipé d'un détecteur d'ionisation à flamme. Pour la séparation chromatographique, une colonne capillaire restek RT2560 (diamètre 0,25 mm ; longueur 100 mm) revêtue d'une phase capillaire polaire de 0,2 µm d'épaisseur (Bellefonte, Pennsylvanie, USA) est utilisée. Le dihydrogène est le gaz porteur qui a été utilisé sous une pression constante de 200 KPa. La température est programmée tel que suit : 80-175 °C pendant 3,8 min (25 °C/min); 175 °C pendant 30 min; 175-205 °C pendant 3 min (10 °C/min); 205 °C pendant 4 min; 205-225 °C pendant 2 min (10 °C/min); 225 °C pendant 20 min; 225-80 °C pendant 7,25 min (20 °C/min). La température du détecteur est fixée à 280 °C. Les débits de dihydrogène et d'air pour le détecteur sont maintenus durant toutes les analyses à 35 et 350 mL/min, respectivement. Une calibration d'un mélange de standard d'acide gras est effectuée en parallèle. Les données ont été analysées par le logiciel

chromquest 3.0 provenant de Thermo Fisher (Watham, Massachusetts, USA).

Une légère variante a été introduite pour l'analyse des carboxylates des précurseurs métallo-organiques. L'échantillon obtenu par réaction entre la solution de carboxylates obtenue par la voie 1 et l'ion cobalt a été utilisé pour cette analyse. L'échantillon a été supposé comme étant de formule $\text{Co(RCOO)}_x(\text{OH})_y$, où RCOO = carboxylates liés au cobalt ; $x, y = \text{constante}$. Dans le but d'estérifier les carboxylates contenus dans ce précurseur, 0,5 g de ce dernier a été écrasé et introduit dans un bécher contenant 15 mL d'une solution d'acide sulfurique 0,25 M. La poudre surnage au-dessus de la solution d'acide sulfurique. L'ensemble est porté à une température de 60 °C et maintenu sous agitation constante. La poudre se dissout très lentement, libérant les ions cobalt en solution, rendant celle-ci rose. Après approximativement 6 h, tout le précurseur est dissous, une couche huileuse de RCOOH surnage au-dessus de la solution rose. L'équation de la réaction proposée est :



($n = 2$ ou 3 ; $x, y, z, a = \text{constante}$)

Après refroidissement, la couche huileuse se coagule. Elle est récupérée par filtration, soumise au même processus d'estérification que l'huile de palmiste précédente, puis analysée.

2.4.4 Analyse TGA/DTG

L'analyse TGA/DTG des échantillons a été réalisée à l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, pôle BSMA, au bâtiment

Boltzmann. Le comportement thermique des précurseurs carboxylates métalliques synthétisés a été étudié par TGA/DTG. Elle a permis de déterminer la température et le pourcentage de perte de masse à chaque phase de la décomposition thermique. La DTG a permis de déterminer la température des pics de perte de masse. L'appareil METTLER TOLEDO Thermal Analyzer a été utilisé. Une masse d'échantillon comprise entre 5 et 10 mg est introduite dans un creuset en alumine, puis posé sur un porte-échantillon. Toutes les analyses ont été effectuées avec un débit d'air de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, une vitesse de chauffage de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans une plage de température comprise entre $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ / $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.5 Caractérisation des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques obtenus ont été analysés par la XRD, l'EDX-SEM, la XPS, la ToF-SIMS, la TEM et le SQUID.

2.5.1 Analyse XRD sur poudre

L'analyse XRD a été effectuée à L'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, pôle MOST (« Molecular Chemistry, Materials and Catalysis»), au bâtiment Lavoisier, dans l'équipe de recherche des profs. Eric Gaigneaux et Damien Debecker. Elle a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans les oxydes métalliques obtenus. Les mesures XRD des précurseurs calcinés ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre avancé Bruker D8 (Bruker, Karlsruhe, Allemagne) équipé d'un détecteur Linkeye XE-T et d'une source de Cu. La plage des 2θ de 5 à 80° a été balayée avec un incrément de $0,015^{\circ}$ et un temps d'intégration de $0,15 \text{ s}$ en utilisant une géométrie de Bragg Brentano. Pour l'expérience, le produit de décomposition a été étalé sur

une plaque de silicium de manière à éviter les orientations privilégiées. La plaque de silicium utilisée est préalablement ointe avec une fine couche de crème de beauté qui permet d'assurer l'adhésion de l'échantillon sur la plaque. Le logiciel Bruker DIFFRAC.EVA (version V4.2, Karlsruhe, Allemagne) a été utilisé pour le traitement des données. La base de données COD ou PDF 2 a été utilisé pour l'identification des phases.

2.5.2 Analyse EDX-SEM

L'analyse EDX-SEM des échantillons a été réalisée à l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, pôle BSMA, au bâtiment Boltzmann. Cette analyse a permis de déterminer la morphologie des produits de décomposition et la stœchiométrie des éléments métalliques. Pour ce faire, un appareil JEOL FEG SEM 7600F équipé d'un système EDX (Jeol JSM2300 avec une résolution < 129 eV) fonctionnant à 15 keV avec une distance de travail de 8 mm a été utilisé. Dans le cas particulier des échantillons contenant l'élément lanthane, les échantillons posés sur une couche en aluminium ont été recouverts d'une fine couche d'or d'épaisseur 12 nm (Cressington sputter 208HR) afin de créer une couche conductrice permettant de minimiser la dégradation et les effets de charge. Le temps d'acquisition des spectres chimiques a duré 300 s avec un courant de sonde de 1 nA. L'analyse quantitative des éléments atomiques a été réalisée avec le logiciel intégré Analysis Station. Une procédure d'analyse en deux étapes a été appliquée afin d'obtenir des résultats quantitativement fiables pour les profils d'éléments sur l'ensemble des sections efficaces : (i) la soustraction du bremsstrahlung fait avec la méthode classique

"Top Hat Filter" et (ii) la quantification de l'aire sous chaque pic atomique déterminée à l'aide des corrections ZAF.

2.5.3 Analyse XPS

L'analyse XPS a été effectuée à l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, pôle BSMA, dans l'équipe de recherche des profs. Arnaud Delcorte et Christine Dupont. Elle a permis de déterminer la composition chimique de surface des produits de décomposition par spectroscopie photoélectronique aux rayons X à l'aide d'un spectromètre de photoélectrons SSX 100/206 provenant de Surface Science Instruments (USA) équipé d'une source Al RX micro-focalisée et monochromatisée (alimentée à 20 mA et 10 kV). Les échantillons poudreux ont été pressés dans des petites cupules en inox d'un diamètre de 4 mm puis disposés dans un porte-échantillon carrousel isolant en céramique.

La pression résiduelle dans la chambre d'analyse était d'environ 10^{-6} Pa. L'angle entre la normale à la surface et l'axe de la lentille d'entrée de l'analyseur était de 55° . La zone analysée était d'environ $1,4 \text{ mm}^2$ et l'énergie de passage était fixée à 150 eV pour le spectre général et à 50 eV pour les spectres individuels. Dans ces conditions, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du photo-pic Au $4f_{7/2}$ mesurée sur un échantillon standard d'or nettoyé était respectivement d'environ 1,6 et 1,1 eV. Un canon à électron réglé à 8 eV et une grille de nickel placée 3 mm au-dessus de la surface de l'échantillon ont été utilisés pour stabiliser la charge [132].

La séquence suivante de spectres a été enregistrée : spectre général C 1s, O 1s, Fe 2p et Co 2p ensemble, Cl 2p et de nouveau C 1s

pour vérifier la stabilité de la compensation de charge avec le temps et l'absence d'une dégradation de l'échantillon.

La composante C-(C,H) du pic C1s du carbone a été fixée à 284.8 eV pour fixer l'échelle en énergie de liaison. Le traitement des données a été réalisé avec le programme CasaXPS (Casa Software Ltd, UK). Certains spectres ont été décomposés grâce au programme (ajustement par la méthode des moindres carrés) avec un modèle de produit de fonctions Gaussienne et Lorentzienne après soustraction d'une ligne de base non-linéaire. Pour correctement analyser le doublet Fe 2p, une enveloppe représentant la contribution Auger du Cobalt a été simulée à partir d'un échantillon ne contenant que du Cobalt. La décomposition multiplet des enveloppes Co 2p et Fe 2p a été réalisée en suivant la méthode décrite par Biesinger et al. [132].

Les fractions molaires ont été calculées en utilisant les aires des pics normalisées sur base des paramètres d'acquisition et des facteurs de sensibilité fournis par le fabriquant.

2.5.4 Analyse ToF-SIMS

L'analyse ToF-SIMS a été effectuée à l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, pôle BSMA, dans l'équipe de recherche des profs. Arnaud Delcorte et Christine Dupont. L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un instrument ToF.SIMS⁵ (IONTOF GmbH, Münster, Allemagne). Une source d'ions métalliques Bi³⁺ a été utilisée pour produire un faisceau primaire avec une tension d'accélération de 30 kV pour bombarder des échantillons de poudre pressés sur la partie adhésive des papiers Post-it®. Un courant alternatif de 0,08 pA d'impulsion inférieure à 1 ns a été utilisé. Les ions secondaires positifs et négatifs ont été analysés. Pour l'acquisition des spectres, une trame

de 128 x 128 points de données sur une surface de 250 x 250 μm^2 a été utilisée. La dose totale du faisceau d'ions primaires pour chaque zone analysée a toujours été maintenue en dessous de 5×10^{10} ions. cm^{-2} , garantissant des conditions statiques. Une résolution latérale de $\sim 3 \mu\text{m}$ et une résolution de masse $m/\Delta m > 5000$ à 29 m/z ont été maintenues pour l'acquisition des spectres positifs et négatifs. La compensation de charge a été réalisée par un canon à électrons ($E_k = 20 \text{ eV}$). Toutes les analyses de données ont été effectuées à l'aide du logiciel fourni par le fabricant de l'instrument, SurfaceLab (version 6.8).

2.5.5 Analyse TEM

L'analyse TEM des échantillons a été réalisée à l'Université Catholique de Louvain, Institut IMCN, pôle BSMA, au bâtiment Boltzmann. La morphologie des échantillons obtenus a été déterminée par un microscope électronique à transmission de marque TEM Leo922 Model provenant de Zeiss. La tension d'accélération utilisée était de 120 kV. Les échantillons ont été préparés par déposition de gouttelettes d'eau contenant la poudre de l'échantillon sur une grille de cuivre recouverte de carbone. La solution aqueuse contenant la poudre de l'échantillon est dispersée au maximum sous l'effet des microondes.

2.5.6 Analyse magnétique (SQUID)

Les propriétés magnétiques des échantillons ont été effectuées à l'Université KU Leuven, dans l'équipe de la Prof. Margriet Van Bael. Les propriétés magnétiques des échantillons obtenus par synthèse par la voie 2 contenant le cobalt et le fer ont été déterminées par la mesure de l'aimantation M des échantillons en fonction de la température T sous un champ magnétique statique $M(T)$ et la mesure de l'aimantation des échantillons en fonction d'un champ extérieur appliqué H à

température constante $M(H)$. Toutes les mesures d'aimantation ont été obtenues par un magnetomètre de marque Quantum Design MPMS3 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) en DC sur des échantillons contenus dans des capsules en plastiques.

Les courbes d'aimantation à champ constant $M(T)$ ont été effectuées dans une plage de températures de 1,8 à 300 K. Pour la mesure, l'échantillon est refroidi de 300 K à 1,8 K, puis on applique le champ statique (20 Oe, 50 Oe, 100 Oe, 1000 Oe ou 70 KOe) et on enregistre l'aimantation avec l'augmentation de la température jusqu'à 300 K. On appelle cette méthode de mesure, le mode ZFC « Zero Field Cooling ». Une fois la température ambiante atteinte, on maintient le champ puis on refroidit l'échantillon jusqu'à 1,8 K et on enregistre l'aimantation en augmentant la température jusqu'à 300 K. On appelle cette méthode de mesure le FC « Field Cooling ».

Les boucles d'hystérèse $M(H)$ ont été enregistrées à différentes températures (1,8 K, 10 K, 100 K et 300 K) pour chacun des échantillons entre -70 KOe et +70 KOe en ZFC et en FC. Une mesure d'étalonnage avec un échantillon de référence Pd a été réalisée à ces températures pour quantifier le champ piégé par l'aimant supraconducteur de la mesure, ce qui a permis de corriger les valeurs de champ dans les boucles d'hystérèse. Pour les boucles d'hystérèse isothermiques en ZFC, les échantillons sont refroidis de la température ambiante à la température fixée (1,8 K, 10 K, 100 K ou 300 K) en absence de champ magnétique. Puis on enregistre l'aimantation avec la variation du champ magnétique de 0 au champ maximal +70 KOe, puis jusqu'à -70 KOe et enfin jusqu'au champ maximal 70 KOe. Le champ est ensuite maintenu au champ maximal +70 KOe en mode FC, puis on

Partie II : Protocoles expérimentaux

enregistre l'aimantation en faisant varier le champ jusqu'à -70 KOe, puis à +70 KOe.

Partie III : Résultats et discussion

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3 OBTENTION ET CARACTÉRISATION DES OXYDES MIXTES DE COBALT-FER

Le présent chapitre contient les résultats obtenus de la caractérisation du ligand carboxylate (GC, dosage pH-métrique), des carboxylates de fer-cobalt (FTIR, GC, TGA) et des oxydes correspondants (FTIR, XRD, EDX-SEM, spectroscopie Raman, ToF-SIMS, TEM).

3.1 Aspect physique des carboxylates de cobalt-fer obtenus par synthèse la voie 1 et par la voie 2

La figure 3.1 montre l'aspect physique des carboxylates de fer cobalt obtenus par la voie 1.

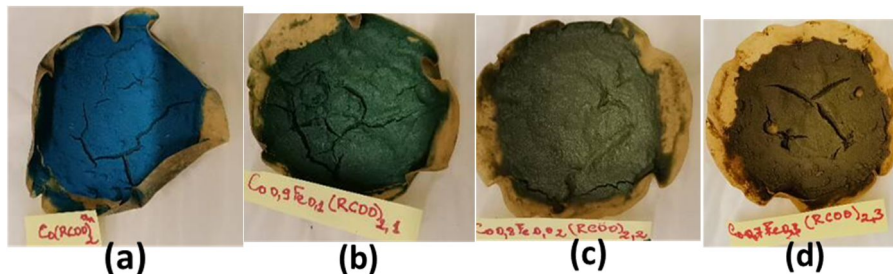


Figure 3.1: Aspect physique des échantillons (a) S0, (b) S10, (c) S20 et (d) S30.

Leurs couleurs varient avec le pourcentage de fer contenu dans l'échantillon. Le précurseur métallo-organique S0, qui contient uniquement du cobalt, est de couleur bleue. Les précurseurs S1, S2, S3, S4 qui contiennent respectivement 1, 2, 3 et 4 % de fer ont également une couleur bleue. Le S10 est vert foncé, S20 est vert clair et S30 est vert jaunâtre.

Cette évolution de la coloration se justifie par une combinaison couleur. En fait le carboxylate de fer synthétisé en utilisant la même procédure que les échantillons S présente une couleur orange-rouge (couleur rouille). La figure 3.2(a) montre l'aspect physique du carboxylate de fer tandis que la figure 3(b) montre la couleur résultante d'une combinaison de couleurs.

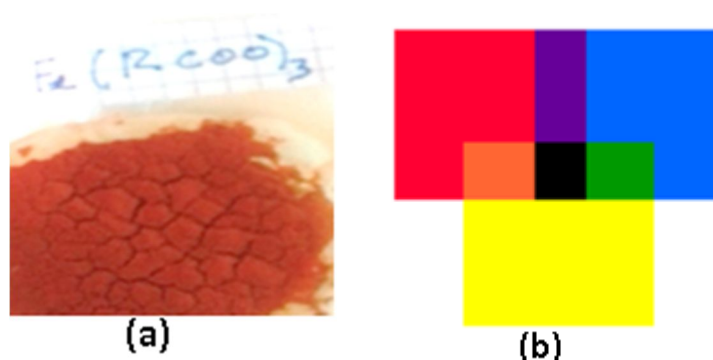


Figure 3.2: (a)Aspect physique de l'échantillon de carboxylate de fer synthétisé par la voie 1 ; (b) Résultante de la combinaison de couleurs.

Si on assimile la couleur rouille du carboxylate de fer à du jaune terne très foncé, on peut expliquer la couleur intermédiaire verte de l'échantillon S10 comme résultante de la combinaison de la couleur bleue du carboxylate de cobalt pur et de la couleur jaune foncée du carboxylate de fer (voir figure 3.2b). Cette combinaison de couleur explique également la raison pour laquelle la couleur des échantillons évolue vers celle du carboxylate de fer avec l'augmentation du fer.

La figure 3.3 montre l'aspect physique des échantillons obtenus de la synthèse par la voie 2.

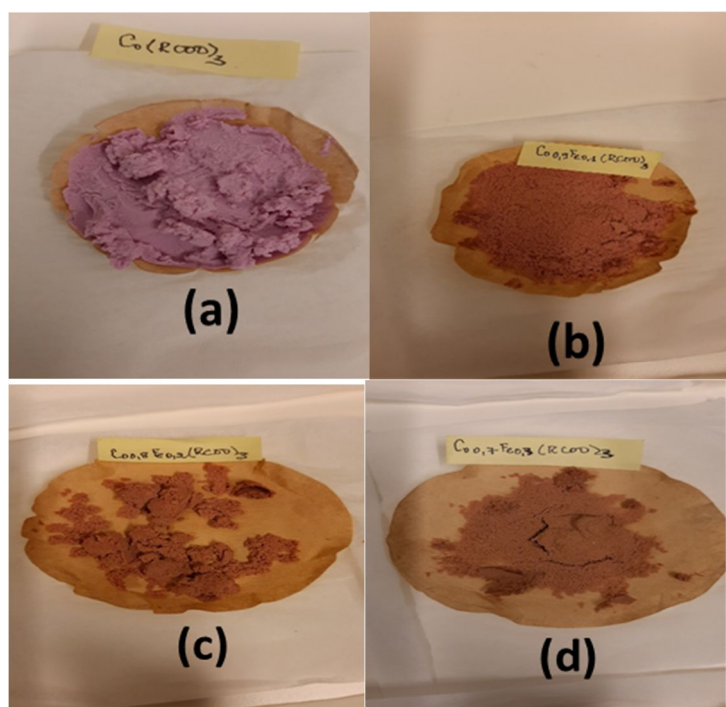


Figure 3.3: Aspect physique des échantillons (a) S'0, (b) S'10; (c) S'20 et (d) S'30.

L'échantillon S'0 est rose, les échantillons S'10, S'20, S'30 tendent vers une couleur marron de plus en plus prononcée. La même explication émise plus haut peut justifier l'évolution de la coloration des échantillons obtenus par synthèse par la voie 2.

3.2 Caractérisation du ligand carboxylate

3.2.1 Profil des acides gras dans l'huile de palmiste

Les huiles végétales sont majoritairement constituées de triesters d'acides gras. Le profil des acides gras de l'huile de palmiste extraite a été déterminé par la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.1. Les données obtenues ont été comparées avec celles obtenues par Macaire et al. [122], provenant de l'huile de palmiste du Cameroun extraite dans la province du Littoral et

à celles rapportées par Pantzaris et al. [115], provenant du PORIM (Palm Oil Research Institute of Malaysia).

Tableau 3.1: Comparaison du profil des acides gras de l'huile de palmiste extraite avec ceux de la littérature.

Acide gras	Huile de palmiste extraite dans ce travail (%)	Huile de palmiste (Pantzaris et al.) (%)	Huile de palmiste (Macaire et al.) (%)
Acide laurique C12:0	47,2	48,7	54,51±1,00
Acide myristique C14:0	16,9	15,6	15,49±0,79
Acide oléique C18:1	14,0	14,8	9,53±0,81
Acide palmitique C16:0	8,5	7,5	6,39±0,59
Acide caprilique C8:0	4,1	4,2	5,17±1,13
Acide caprique C10:0	3,6	3,7	4,70±0,51
Acide linoléique C18:2	2,3	2,6	1,84±0,15
Acide stéarique C18:0	2,8	1,8	2,33±0,21
Acide caproïque C6:0	0,4	0,3	-
Autres	0,3	0,1	0,06

Les valeurs de Macaire ont été obtenues dans le cadre de l'étude de l'influence des différentes méthodes de séchage sur les graines (amandes) de palmiste [122]. Les valeurs du PORIM représentent la valeur moyenne de la composition de l'huile de palmiste établie par l'institut de recherche sur l'huile de palme de Malaisie [115]. De manière générale, on peut confirmer que les valeurs obtenues sont fiables, puisqu'elles sont de même ordre de grandeur que ceux de la littérature.

3.2.2 Dosage des carboxylates

La figure 3.4 présente les courbes de titration des solutions de carboxylates obtenues pour les différents temps de réaction. La

concentration moyenne totale de la solution de carboxylate est 1,012 mol/L.

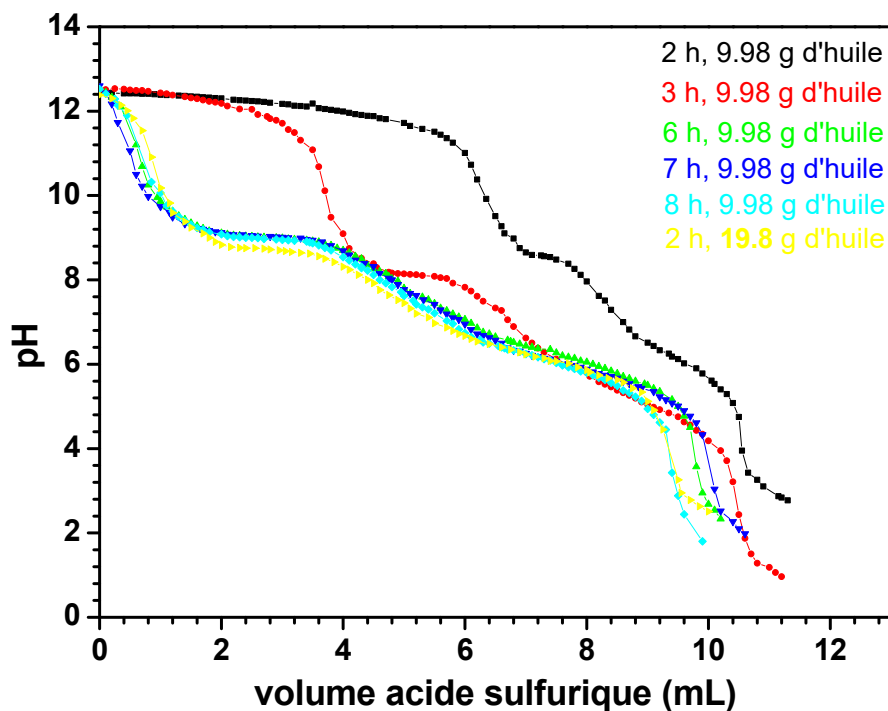


Figure 3.4: Dosage pH-métrique de la solution de carboxylate avec une solution d'acide sulfurique.

Toutes les courbes ont l'allure du dosage par un acide fort, d'une solution contenant un mélange base faible et base forte. La base forte a été associée à la présence en solution, des ions hydroxydes n'ayant pas réagi. La base faible a été associée à la présence des ions carboxylates provenant de la réaction de saponification. De la figure 3.4, on observe que la quantité des ions hydroxydes en solution diminue avec le temps de saponification. Cependant à partir de 6 heures de réaction de saponification, la quantité des ions hydroxydes en solution ne varie plus. On observe avec la courbe en jaune, qu'en doublant la quantité

d'huile initiale, on obtient pour 2 heures de réaction, la même quantité d'ions hydroxydes que pour 6, 7 ou 8 heures de réaction.

Il ressort du dosage pH-métrique, que la quantité de carboxylates en solution dépend du temps de la réaction de saponification. De plus, les ions carboxylates et les ions hydroxydes subsistent en solution quel que soit le temps de saponification. Il est donc préférable de réaliser la réaction de saponification pendant 2 heures avec une double quantité initiale d'huile que de la faire en 6 heures.

La solution de carboxylate obtenue par réaction entre 9,98 g d'huile et la solution d'hydroxyde de potassium (courbe noire) qui contient à la fois les ions carboxylates et les ions hydroxydes a été utilisée telle quelle pour la synthèse par la voie 1. Pour la synthèse par la voie 2, les ions hydroxydes restant après la réaction de saponification entre 19,8 g d'huile (double de la quantité d'huile précédente) et la solution d'hydroxyde de potassium (courbe en jaune), ont été neutralisés par 2,5 mL d'une solution d'acide nitrique 0,5 M avant réaction avec la solution métallique de cobalt fer.

3.3 Caractérisation des carboxylates de fer-cobalt (précurseurs)

3.3.1 Analyse FTIR

Tous les échantillons obtenus par la même voie de synthèse ont des spectres IR similaires. Les spectres des échantillons S0, S10, S20, S30 (des échantillons S'0, S'10, S'20, S'30) ont été sélectionnés comme étant représentatifs de l'ensemble des échantillons de la voie 1 (de la voie 2). Les figures 3.5 a et b montrent les spectres obtenus.

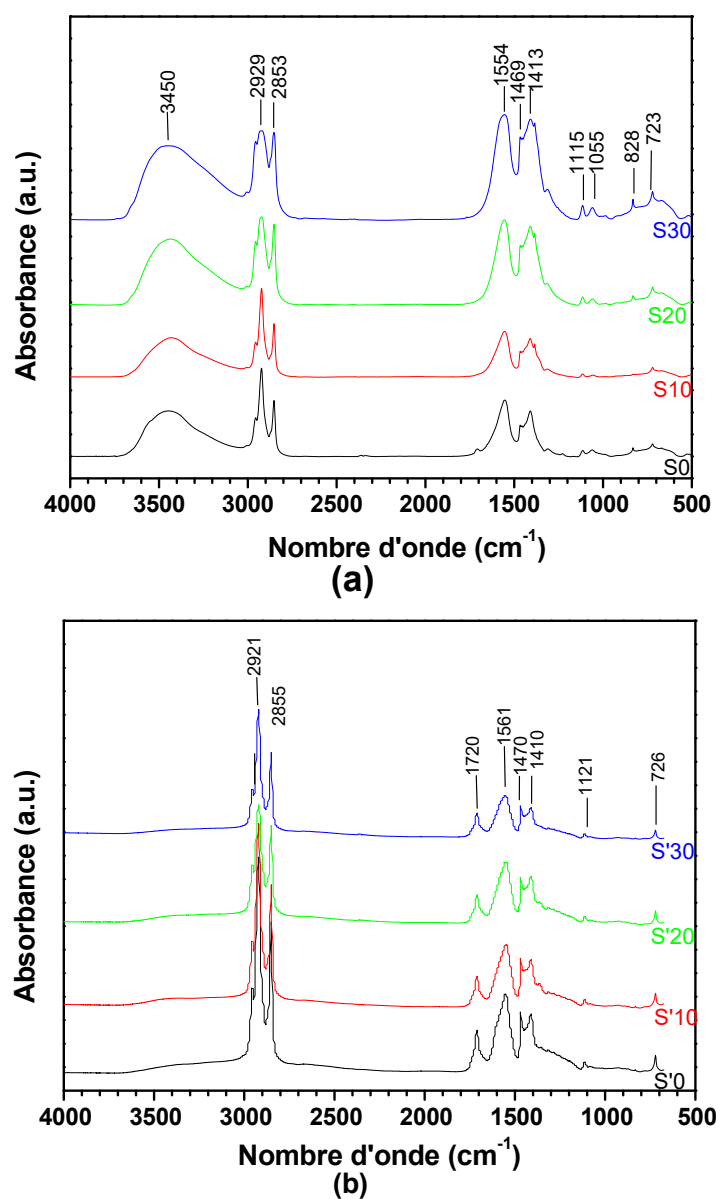


Figure 3.5: Spectres FTIR des échantillons (a) S0, S10, S20, S30 et (b) S'0, S'10, S'20, S'30.

Les pics à 1297 cm^{-1} et 1469 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de cisaillement des liaisons H-C-H, et celui à $723\text{-}726\text{ cm}^{-1}$ est attribuable à leur vibration de rotation. Les vibrations à $1115\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables aux vibrations d'élongation de la liaison C-O. Les

pics intenses à 2883 et 2929 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation respectivement symétrique et asymétrique des liaisons – CH.

Les pics caractéristiques de l'élongation symétrique et asymétrique du groupement carboxylate OCO sont respectivement observables à 1413-1410 cm^{-1} et 1554-1561 cm^{-1} . La présence de ces pics atteste de la présence des carboxylates d'acides gras dans tous nos échantillons. Concernant les carboxylates métalliques, la manière avec laquelle les carboxylates sont coordonnés avec le métal central a été très débattue dans la littérature. Une attention particulière a été prêtée aux vibrations symétrique $\nu_{sym}(COO)$ et asymétrique $\nu_{as}(COO)$ du groupement carboxylate lié au métal. Suivant la différence $\Delta\nu(COO)$ entre la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement carboxylate, les auteurs établissent une corrélation avec une coordination monodentate, une coordination bidentate chélatée et une coordination bidentate pontée. La figure 3.6 présente les principaux types de coordination entre le métal M et le groupement carboxylate dans les carboxylates métalliques.

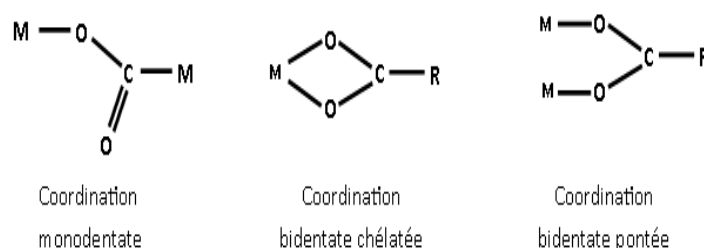


Figure 3.6: Coordination du groupe carboxylate avec le métal dans les carboxylates métalliques

Nickolov et al. [133] rapportent qu'en se basant sur l'étude des plusieurs complexes d'acétates métalliques, Stoilova et al. estiment qu'on aura des liaisons monodentates pour $\Delta\nu(COO)$ comprise entre $105 - 140 \text{ cm}^{-1}$, bidentate chélatée pour $\Delta\nu(COO)$ comprise entre $145 - 185 \text{ cm}^{-1}$, et bidentate pontée pour $\Delta\nu(COO)$ comprise $180 - 190 \text{ cm}^{-1}$. Cette assertion ne va pas au-delà de 200 cm^{-1} . De plus, elle contredit celle admise par Deacon et Phillips [134]. En se basant sur la comparaison des données provenant de l'analyse Infra Rouge de près de 70 complexes d'acétate métallique, Deacon et Phillips admettent que on peut généraliser à l'ensemble de tous les carboxylates, le fait que un $\Delta\nu(COO) > 200 \text{ cm}^{-1}$ est associable à une liaison O-M monodentate, un $\Delta\nu(COO) \ll 164 \text{ cm}^{-1}$ est associable à une liaison O-M bidentate chélatée ou pontée et enfin pour un $\Delta\nu(COO) \cong 164 \text{ cm}^{-1}$ (uniquement pour les acétates), il y a chélation ou une combinaison de coordination chélatée et pontée. Le $\Delta\nu(COO)$ des échantillons obtenus par la synthèse par la méthode 1 est de 141 cm^{-1} et celui des échantillons obtenus par synthèse par la voie 2 qui est de 151 cm^{-1} . Ceci laisse suggérer une coordination bidentate en utilisant l'assertion émise par Deacon et Phillips. Cependant, on observe un large épaulement au niveau du pic d'élongation asymétrique des échantillons obtenus par la

synthèse par la voie 2 ($\nu_{as}(COO) = 1561 \text{ cm}^{-1}$) qui pourrait contribuer à élargir considérablement $\Delta\nu(COO)$. De plus, le pic caractéristique de la vibration d'élongation C = O à 1720 cm^{-1} présent dans les échantillons obtenus par la voie 2 semble indiquer la présence des carboxylates monodentates et/ou non coordonnés dans les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2. L'absence de cette vibration dans le spectre des échantillons obtenus par synthèse par la voie 1 indique qu'il n'y a aucun groupement carboxylate résiduel non engagé dans une liaison et que le groupement carboxylate n'est plus disponible. Ceci laisse penser que les carboxylates doivent avoir avec le métal central une coordination bidentate chélatée ou bidentate pontée par synthèse par la voie 1.

Le pic proéminent à 3450 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupements –OH observée pour tous les échantillons obtenus par la voie 1, est absent des échantillons obtenus par la voie 2. Cette observation confirme que tous les ions hydroxydes résiduels ont été neutralisés avant l'ajout de la solution métallique pour les échantillons S'.

3.3.2 Analyse chromatographique

Le tableau 3.2 compare le profil des carboxylates du précurseur métallo-organique synthétisé avec celui de l'huile à partir duquel il a été synthétisé. L'échantillon S0 a été considéré comme représentatif de l'ensemble des précurseurs.

Tableau 3.2: Profil comparatif des carboxylates contenus dans les précurseurs et dans l'huile de palmiste.

Acides	Huile de palmiste (%)	Précurseurs metallo-organiques (%)
Acide laurique C12:0	47.16	52.75
Acide myristique C14:0	16.89	18.60
Acide oléique C18:1; cis9	13.90	11.05
Acide palmitique C16:0	8.48	9.35
Acide caprilique C8:0	4.11	1.34
Acide caprique C10:0	3.59	2.85
Acide linoléique C18:2; C9C12	2.29	0.22
Acide stéarique C18:0	2.79	2.91
Acide caproïque C6:0	0.36	0.26
Acide arachidique C20:0	0.12	0.12
Acide oléique C18:1; cis11	0.11	0.09
Acide tridecylique C13:0	0.10	0.12
Acide arachidique C20:1; C11	0.08	0.05
Acide pentadécylique C15:0	0.02	0.03
Acide oléique C18:1; trans9	0.00	0.10
Arachidic acid C20:2; C11,C14	0.00	0.10

Les résultats attestent que les acides gras contenus dans l'huile se retrouvent dans le précurseur. Les principaux acides gras contenus aussi bien dans l'huile que dans le précurseur sont par ordre décroissant l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide oléique et l'acide palmitique. La proportion des acides carboxyliques gras saturés dans le précurseur (88,33 %) est légèrement supérieure à celle contenue dans l'huile (86,25 %) avec une proportion de 52,75 % d'acide laurique dans

le précurseur et 47,16 % dans l'huile. Ces résultats prouvent que les acides carboxyliques contenus dans l'huile sont saponifiés proportionnellement à leur quantité. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature qui estiment le pourcentage moyen des acides gras saturés contenu dans l'huile de palmiste à 82 % avec un pourcentage en acide laurique de 48 % [115,135].

3.3.3 Analyse TGA/DTG

Les figures 3.7 a et 3.7 b comparent les courbes TGA des échantillons obtenus pour chaque voie de synthèse. Les échantillons S0, S10, S20, S30 et S'0, S'10, S'20, S'30) ont été choisis comme représentatifs de l'ensemble des échantillons obtenus par synthèse par la voie 1 et la voie 2 respectivement. Afin de visualiser les pics de pertes de masse, la courbe représentant la différence de masse entre deux instants consécutifs en fonction de la température a été représentée (DTG).

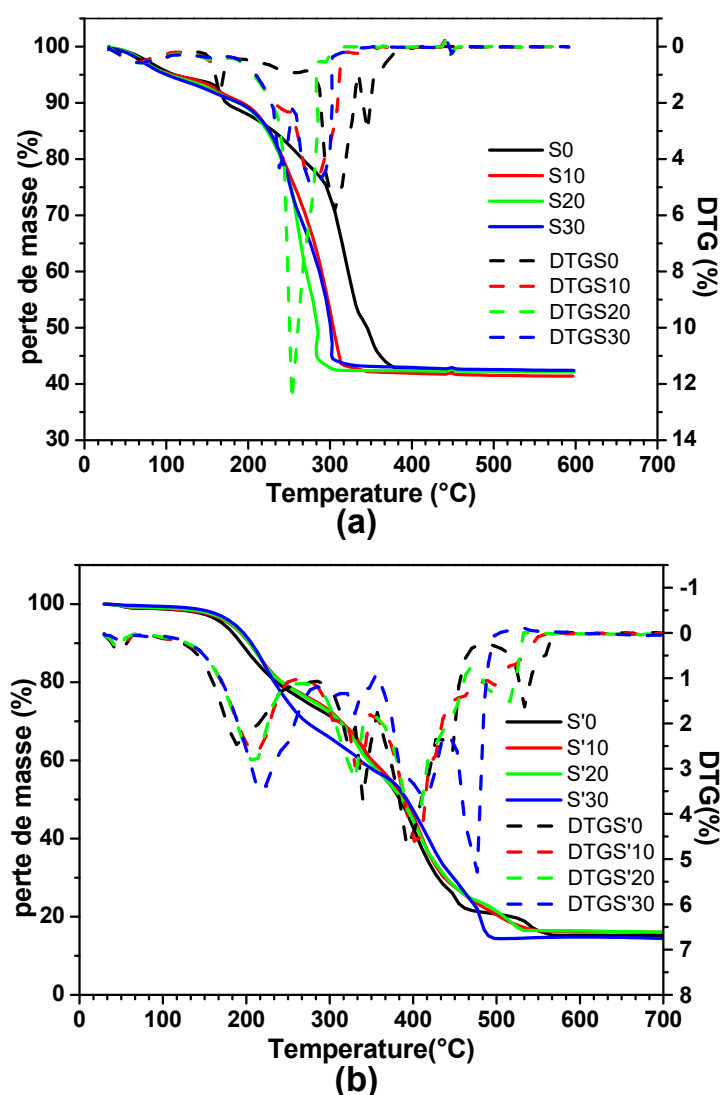


Figure 3.7: Courbes TGA and DTG des échantillons (a) S0, S10, S20, S30 et (b) S'0, S'10, S'20, S'30.

Les courbes thermogravimétriques des échantillons obtenus par la même méthode de synthèse ont des comportements thermiques similaires.

Les courbes DTG des échantillons S0, S10, S20, S30 se décomposent en 3 étapes correspondant à 3 pics de perte de masse. Les

températures des pics de perte de masse diminuent avec le pourcentage de fer présent dans l'échantillon de (S10 à S20), puis recommencent à croître pour l'échantillon S30. L'échantillon S0 présente des pics de perte à 165, 305, 345 °C. La faible perte de masse (~5,9 %) observée entre 70 °C et 170 °C est attribuée aux molécules organiques volatiles. Le principal pic de perte de masse (48,18 %) correspond à la décomposition de la partie organique du précurseur. Le produit de décomposition correspond à une perte de masse totale de ~61 %. Aucune autre perte de masse n'est observée après 370 °C. C'est la raison pour laquelle tous les échantillons ont été décomposés thermiquement à 400 °C.

Les courbes DTG des échantillons S'0, S'10, S'20, S'30 se décomposent en 5 étapes correspondant à 5 pics de perte de masse, avec des étapes qui se chevauchent. Les températures de perte de masse diminuent avec l'augmentation du pourcentage des atomes de fer dans les échantillons de S'10 à S'30. Les pics de perte de masse de l'échantillon S'0 sont situés à 190 °C, 340 °C, 400 °C, 450 °C et 553 °C pour une perte de masse totale de 85,3 %. C'est la raison pour laquelle tous les échantillons S'ont été décomposés à 600 °C. Cette température de décomposition montre que les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2 sont plus stables thermiquement que les échantillons obtenus par synthèse par la voie 1. Ceci pourrait indiquer que la manière avec laquelle les ligands sont coordonnés avec le métal central diffère pour chaque voie de synthèse considéré. La présence du pic d'élongation de la liaison C=O présent sur les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2 et qui est pratiquement absent dans ceux obtenus par synthèse par la voie 1 pourrait le justifier.

En tenant en compte la masse molaire moyenne des acides carboxyliques obtenus $M_{\text{moyenne}} \sim 220,7$ g/mol (voir résultats de la chromatographie en phase gazeuse), la perte de masse théorique attendue est estimée à 84 %, au cas où il n'y aurait que les groupements carboxylates fixés sur le cobalt. Cette valeur est plus proche de la perte de masse de l'échantillon S'0 que de celui de l'échantillon S0. C'est donc seulement par la seconde méthode de synthèse que l'on fixe uniquement les carboxylates sur le cobalt. Par la première méthode de synthèse, en plus des groupements carboxylates, les groupes hydroxydes se fixent sur le métal. Le pic proéminent des groupements hydroxydes observés à 3453 cm^{-1} sur les échantillons S et absent sur les échantillons S' corrobore cette hypothèse.

La formule proposée pour le précurseur S0 obtenu par la première méthode de synthèse est $\text{Co}(\text{RCOO})_{0,7}(\text{OH})_{1,3}$. Celle de S'0 obtenu par la deuxième méthode de synthèse est $\text{Co}(\text{RCOO})_2$ où RCOO correspond aux carboxylates des acides gras contenus dans le tableau 3.1 avec leur pourcentage massique respectif.

3.3.4 Analyse ICP

Le rapport des proportions atomiques métalliques des précurseurs métal-organiques obtenus par synthèse par la voie 1 et la voie 2 a été déterminée par l'analyse ICP. Le tableau 3.3 présente les valeurs obtenues et les compare à celles attendues compte tenu des masses métalliques utilisées lors de la synthèse. Le calcul du passage des valeurs massiques aux valeurs atomiques d'un élément considéré est présenté à l'annexe 1.

Tableau 3.3: Comparaison entre les rapports molaires atomiques métalliques obtenus par ICP avec ceux attendus

		Elements	S0/S'0	S1/S'1	S2/S'2	S3/S'3	S4/S'4	S10/S'10	S20/S'20	S30/S'30
Résultats ICP pour les échantillons obtenus	par la voie 1	Fe/Co	0.00	0.010	0.021	0.032	0.043	0.11	0.25	0,41
	par la voie 2	Fe/Co	0.00	0.012	0.020	0.032	0.040	0.12	0.24	0,48
	Utilisé lors de la synthèse	Fe/Co	0.00	0.010	0.020	0.031	0.042	0.11	0.25	0,43

Les données obtenues par l'analyse ICP diffèrent peu de celles attendues, compte tenu des quantités utilisées lors de la synthèse.

3.4 Analyses des produits de décomposition

Les produits de décomposition ont été analysés par FTIR, XRD, EDX-SEM, spectroscopie Raman, XPS, ToF-SIMS.

3.4.1 Analyse FTIR

Les figures 3.8 a et 3.8 b montrent, respectivement, les spectres IR des échantillons S calcinés à 400 °C et des échantillons S'calcinsés à 600 °C, pendant 1h.

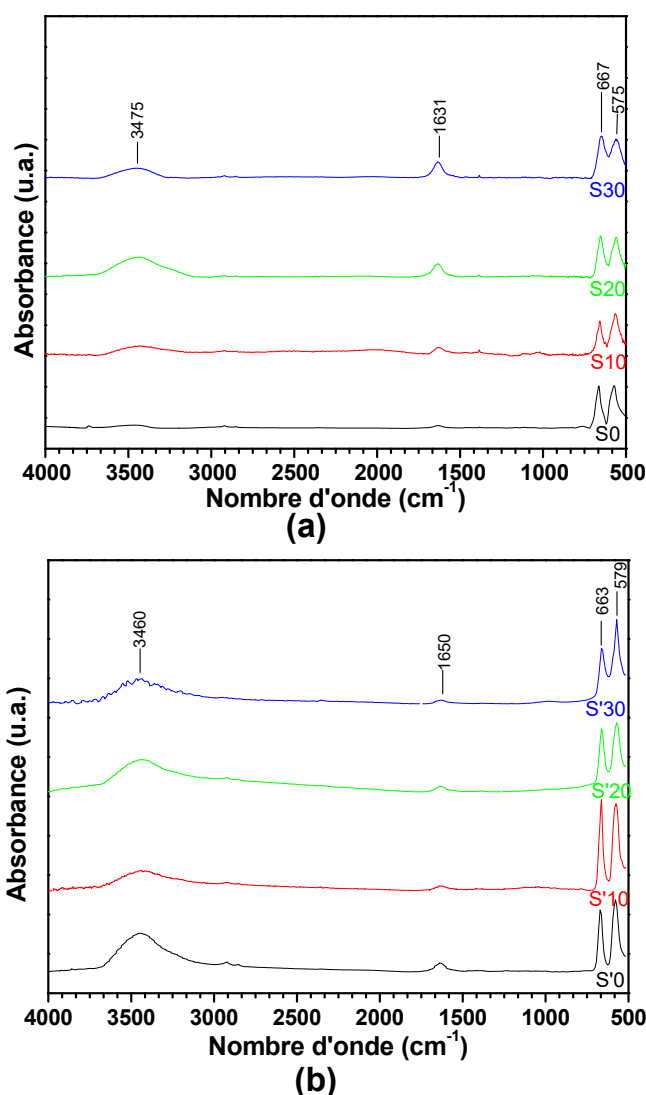


Figure 3.8: Spectres IR des échantillons (a) S0, S10, S20, S30 calcinés à 400 °C et (b) S'0, S'10, S'20, S'30 calcinés à 600 °C.

On observe une disparition des pics liés à la présence des groupements carboxylates et des liaisons C-H. Deux nouveaux pics apparaissent à 578 et 670 cm⁻¹. Ces pics sont attribuables à la vibration d'élongation des liaisons Co³⁺-O-Co³⁺ et Co³⁺-O-Co²⁺ et ils indiquent la formation de la structure spinelle Co₃O₄ [33,45]. Les pics associés à la

vibration d'élongation des liaisons –OH de l'eau ou des groupements hydroxydes sont observables respectivement à $3460 - 3475 \text{ cm}^{-1}$. Le pic à $1631 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de cisaillement des molécules d'eau. Il est difficile de concevoir la présence de l'eau sur des échantillons après une calcination à $400 \text{ }^{\circ}\text{C}/600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, Makhlouf et al. observent ces mêmes pics hydroxydes sur le spectre du Co_3O_4 obtenu par calcination de l'oxalate de cobalt à $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [45]. La présence des mêmes pics est observée par Lontio et al., sur les spectres IR du $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}/\text{ZnO}$ obtenus par calcination des précurseurs nickel zinc malonate à $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [111]. Cette tendance pour les oxydes de métaux à fixer des groupes hydroxydes sur leur surface avait également été reportée par Gengnan et al. [27], leur rôle comme inhibiteur lors des réactions de catalyse est toujours en débat.

3.4.2 Analyse EDX

Le rapport métallique des échantillons calcinés, obtenu par synthèse par la voie 1, a été vérifié par l'analyse EDX. Cette analyse n'a révélé la présence d'aucun métal différent du fer et du cobalt. Ce qui montre qu'aucune impureté métallique ne s'est introduite dans l'huile lors de l'extraction. Le tableau 3.4 compare les valeurs obtenues avec celles attendues compte tenu de la quantité des réactifs utilisés pendant la synthèse.

Tableau 3.4: Comparaison des résultats obtenus par EDX avec ceux attendus.

	Eléments	S0	S1	S2	S3	S4	S8	S10	S20	S30
Utilisé lors de la										
synthèse	Fe/Co	0	0.010	0.020	0.031	0.042	0.087	0.11	0.25	0.43
Résultats EDX	Fe/Co	0	0.025	0.021	0.037	0.041	0.089	0.12	0.27	0.44

Ces résultats ont révélé que les valeurs obtenues étaient pratiquement celles attendues, pour tous les échantillons à l'exception de l'échantillon S1. La différence observée pour cet échantillon s'explique par l'erreur qui peut être commise lors de la mesure de masse très faible. Les résultats trouvés concordent avec ceux obtenus par l'analyse ICP-AES des précurseurs. C'est la raison pour laquelle, il n'a plus été jugé nécessaire d'analyser par EDX les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2.

3.4.3 Analyse XRD sur poudre

La figure 3.9 montre les diffractogrammes des produits de calcination. Les pics de diffraction des échantillons S0 et S'0 correspondent à une phase unique, celle de la structure spinelle Co_3O_4 (groupe $\text{Fd}3\text{m}$). Pour les échantillons S de S0 à S20 et les échantillons S' de S'0 à S'10, il n'y a pas d'apparition d'une nouvelle phase. Une nouvelle phase identifiée comme étant du Fe_3O_4 apparaît pour les échantillons S à partir de S30 et pour les échantillons S' à partir de S'20.

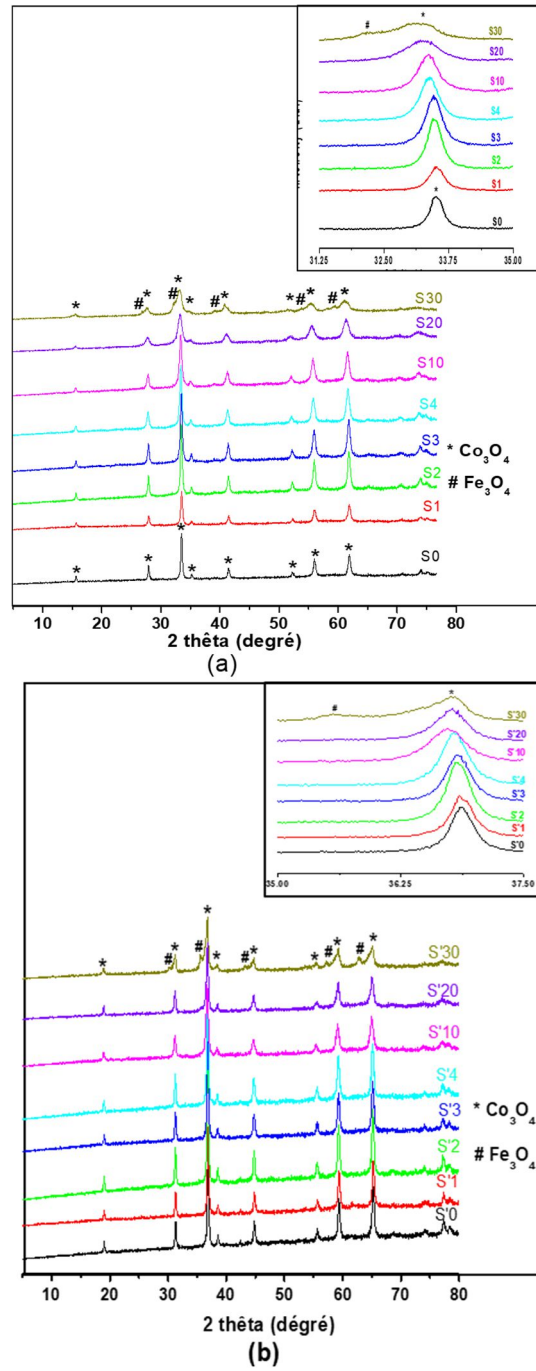


Figure 3.9: Pics de diffraction des échantillons (a) S1, S2, S3, S4, S10, S20, S30 et (b) S'1, S'2, S'3, S'4, S'10, S'20, S'30.

L'absence d'une nouvelle phase dans les échantillons S de S1 à S20 et dans les échantillons S' de S'1 à S'10 laisse suggérer que les atomes de fer ont remplacé les atomes de cobalt dans la structure du Co_3O_4 . Cette substitution s'accompagne d'un déplacement perceptible vers les petits angles des pics de diffraction (voir l'agrandissement autour du pic de plus grande intensité) avec l'augmentation de la concentration de fer. Ces shifts correspondent à une augmentation des paramètres de maille suite à la substitution du fer par le cobalt étant donné que le rayon ionique du fer ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,64 \text{ \AA}$) est légèrement supérieur à celui du cobalt ($r(\text{Co}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$) dans les sites octaédriques [47]. La figure 3.6 donne le paramètre de maille des échantillons S et S' en fonction du pourcentage de fer dans les échantillons. Elle confirme l'augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation du fer.

On observe également sur la figure 3.9 une augmentation de la largeur des pics avec l'augmentation de la concentration en fer. Ceci indique une diminution de la taille D des cristallites avec l'insertion la substitution du fer dans le Co_3O_4 . La taille des cristallites a été calculée avec la formule de Debye-Scherrer (3.1), en utilisant le pic de plus grande intensité.

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X ($1,54 \text{ \AA}$), θ est l'angle de diffraction de Bragg et β est la largeur du pic le plus intense.

La figure 3.10 confirme la diminution progressive de la taille des cristallites avec l'augmentation de la concentration en fer, jusqu'à la limite de substitution du fer dans la structure du Co_3O_4 . Il apparaît une nouvelle phase au-delà de 20 % de fer pour les échantillons S (S30)

et de 10 % pour les échantillons S'(S'20, S'30). Cette phase a été identifiée comme du Fe_3O_4 . L'insertion du fer entraîne une distorsion progressive des diffractogrammes de sorte que la détermination des tailles n'a plus été possible au-delà de S10 pour les échantillons S et de S'20 pour les échantillons S'. Il en est de même du paramètre de maille a au-delà de S20 et S'20 pour les échantillons S et S'. Cependant pour les échantillons S, il semble que la taille des cristallites continue de diminuer au-delà de la limite d'insertion S20 tel que nous le montre l'élargissement continu des pics de diffraction à S30.

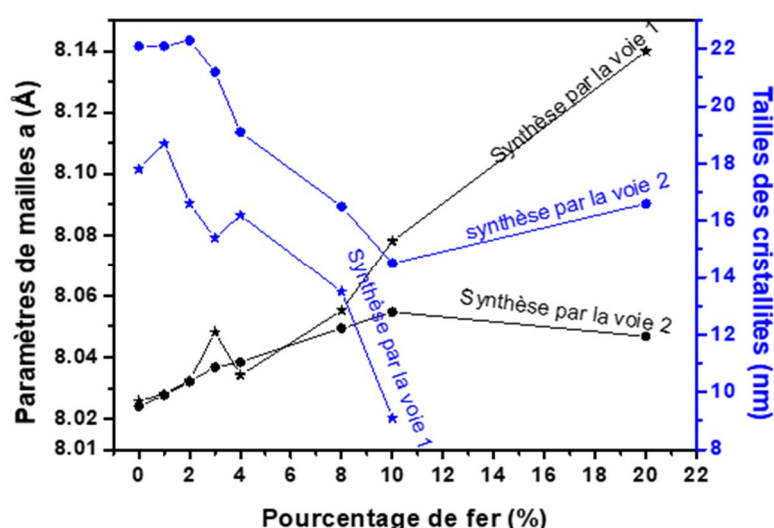


Figure 3.10: Variation du paramètre de maille et de la taille des cristallites en fonction du pourcentage de fer.

La limite d'insertion du fer dans la structure de cobalt est de 20 % par synthèse par la voie 1 et de 10 % en procédant par synthèse par la voie 2. Cette limite dépend, d'après la littérature, de la nature des métaux, et de la méthode de synthèse utilisée. Angelov et al. ont synthétisé le $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ par calcination des nitrates de métaux correspondants. Ils ont montré qu'au-delà de $x = 0,9$ (30 % de

substitution métallique), une nouvelle phase, le CuO se formait. Gengnan et al. ont synthétisé le $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ par co-précipitation en utilisant l'oxalate comme agent précipitant. Ils ont montré que le produit était obtenu pour $x = 1/3; 3/5; 1$ (soit 11,11 %, 20 %, 33,33 % de substitution métallique). Kwang et al. ont synthétisé le $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ par spin coating, en utilisant le cobalt fer acétate dissout dans une solution de 2-méthoxyéthanol comme précurseur. Ils ont montré que le produit pouvait être obtenu pour $x = 0 - 2$. Lontio et al. ont synthétisé du $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ par co-précipitation en utilisant le malonate comme agent précipitant. Ils ont montré que pour $x > 0.15$ (soit au-delà de 15 % de substitution métallique) il se formait une nouvelle phase.

3.4.4 Analyse Raman

La spectroscopie Raman est connue pour être sensible à la structure des nanocristaux. La figure 3.11 donne les spectres Raman des produits de calcination obtenus par synthèse par la voie 1. En accord avec les prédictions de la théorie des groupes et des autres travaux reportés sur la caractérisation des nanoparticules, 5 principaux pics sont observés, 3F_{2g} , E_g and A_{1g} [29,136-138]. La bande intense à $685,71 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations d'élongation symétriques des sites octaédriques (CoO_6) associés à la symétrie A_{1g} . Les bandes Raman d'intensité moyenne situées à $477,7$ et $519,8 \text{ cm}^{-1}$ sont associées à la symétrie E_g et F_{2g}^2 , et celle située à $613,4 \text{ cm}^{-1}$ est associée à la symétrie F_{2g}^1 . Ces trois bandes résultent de la combinaison des vibrations des sites octaédriques et tétraédriques. La dernière bande située à $199,7 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations des sites tétraédriques et associée à la symétrie F_{2g}^3 [139].

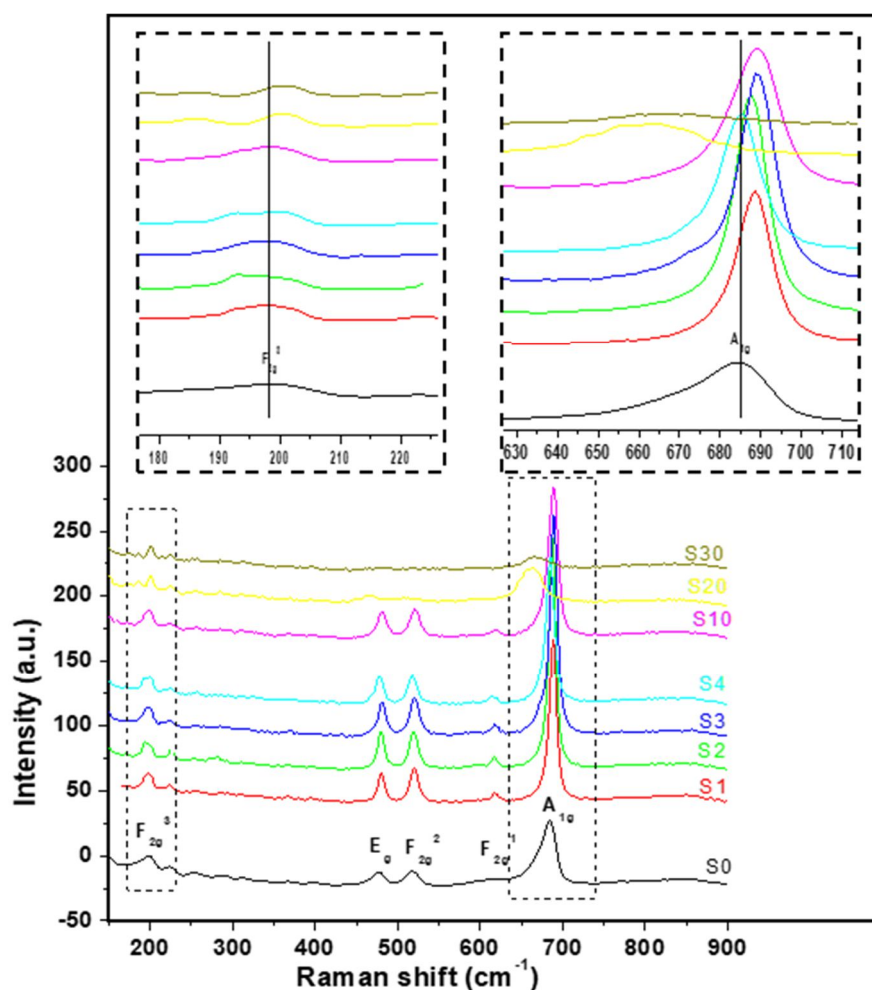


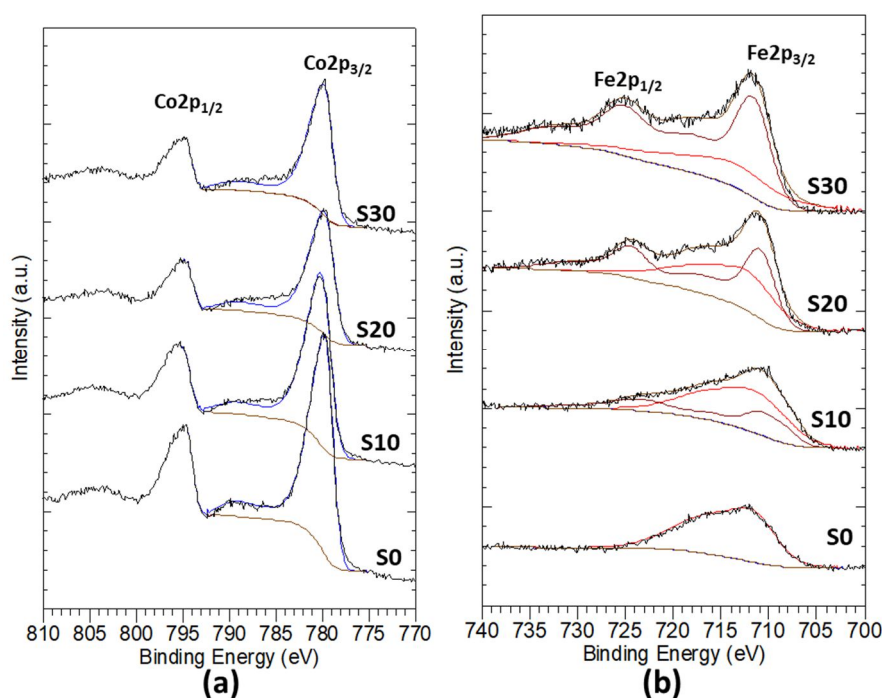
Figure 3.11: Spectres Raman des échantillons S0, S1, S2, S3, S4, S10, S20 et S30.

Les variations aléatoires de la bande A_{1g} avec l'augmentation du fer tandis que la position de la bande F_{2g}^3 reste immobile, laissent suggérer que les substitutions s'effectuent majoritairement dans les sites octaédriques. Le désordre dans les structures cristallines et la diminution de la dimension cristalline conduisent à un élargissement asymétrique et à un déplacement de la bande Raman vers les petits nombres d'ondes [138]. Pour les échantillons S20 et S30, toutes les

bandes Raman s'élargissent et se déplacent vers les petits nombres d'ondes. Ceci peut être attribué à la taille des particules, puisque les particules de très petites tailles diffusent à de si petits angles qu'il est difficile d'obtenir des pics définis. L'analyse Raman n'a donné aucune information concrète nouvelle sur la structure des nanoparticules obtenues. C'est la raison pour laquelle elle n'a pas été effectuée pour les échantillons S'.

3.4.5 Analyse XPS

La figure 3.12 a, b, c et d montre les spectres correspondant à l'émission des électrons des orbitales Co 2p et Fe 2p des échantillons S (a,b) et S' (c,d).



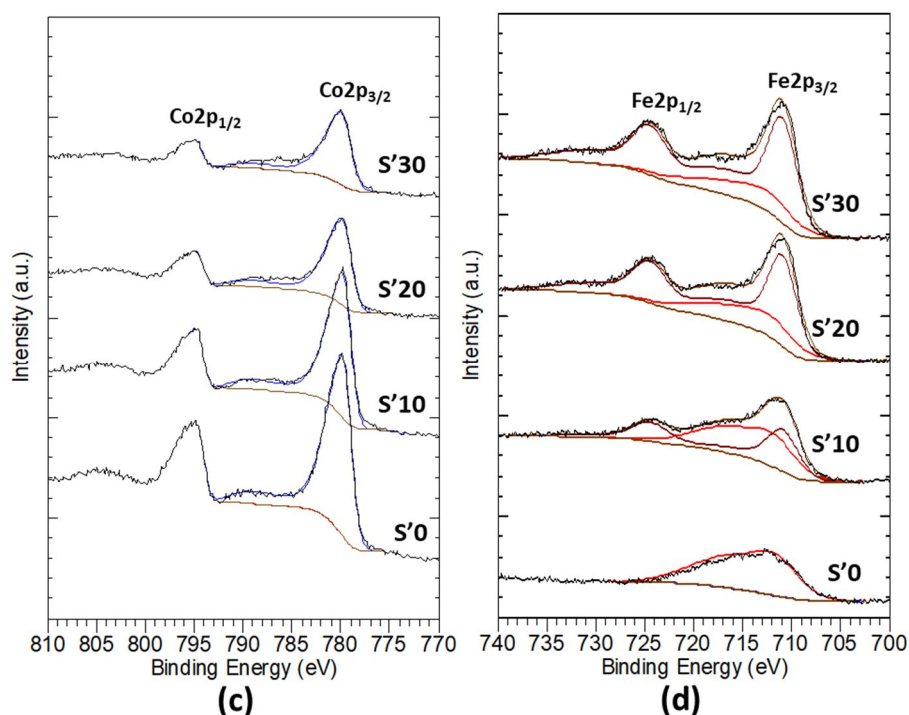


Figure 3.12: Spectres à haute résolution des raies Co 2p et Fe 2p des échantillons (a & b) S0, S10, S20, S30 et (c & d) S'0, S'10, S'20, S'30.

Chacune de ces zones se divise en orbite de spin $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Les électrons des orbitales de spin Co $2p_{1/2}$ et Co $2p_{3/2}$ émettent respectivement à 780 et 794,4 eV et ceux des orbitales Fe $2p_{1/2}$ et Fe $2p_{3/2}$ à 711 et 725 eV. Chacune de ces orbitales de spin contient qualitativement la même information chimique. Seule la contribution de la composante électronique la plus intense $2p_{3/2}$ et son satellite « shake-up » seront utilisés pour étudier la contribution de chacune des espèces Co^{3+} et Co^{2+} ou Fe^{3+} et Fe^{2+} .

Les espèces Co^{3+} et Co^{2+} contribuent tous les deux au spectre de l'orbitale Co $2p_{3/2}$. Leur proportion relative est estimée en se basant sur leur satellite « shake-up ». L'oxyde de cobalt (II) présente un satellite proéminent à approximativement 5.9 eV (785 eV) du pic de Co $2p_{3/2}$.

Ce satellite est absent [140-142], ou très faible [141], dans les spectres des complexes de cobalt (III). Pareillement à ceux obtenus par Gengnan et al., les spectres des échantillons S0, S10, S20, S30 et les échantillons S'0, S'10, S'20, S'30 montrent une diminution progressive de la contribution de ce satellite avec l'augmentation de la quantité de fer, ce qui implique une augmentation de la contribution des espèces Co^{3+} à la surface du matériau [27]. Cette observation pourrait s'avérer intéressante dans la mesure où dans la littérature, il a été montré que les sites octaédriques, occupés par les ions Co^{3+} , sont ceux responsables des propriétés attribuées au Co_3O_4 [143-145]. Cependant, cette analyse ne tient pas compte du fait qu'il y a une modification de l'environnement chimique autour des atomes de cobalt avec la substitution des atomes de fer, qui pourrait également être à l'origine de cette observation.

L'énergie de liaison des électrons de fer émise par effet photoélectrique correspond à celle des électrons de cobalt émis par effet Auger. Le spectre obtenu (en couleur noire) correspond à la contribution des électrons provenant des deux phénomènes. La contribution des électrons de l'atome de fer émis par effet photoélectrique (courbe brune) a été obtenue en soustrayant la contribution des électrons Auger de cobalt obtenue via l'échantillon S0 qui ne contient que les atomes de cobalt du spectre obtenu (en couleur noire). La même chose est faite pour l'échantillon S'0. Le spectre Fe 2p montre les pics de Fe 2p_{3/2} et Fe 2p_{1/2} situés à 711 et 725 eV respectivement. L'absence du pic à 707 eV indique l'absence du fer métallique (Fe^0) à la surface de notre échantillon. Il en est de même de l'absence du shake-up à 714 eV qui est caractéristique de l'oxyde de

fer(II) [146,147]. Ceci laisse suggérer que les atomes de fer à la surface des oxydes obtenus sont à l'état de Fer(III). Cependant, étant donné que cette analyse considère que la contribution des électrons de cobalt par effet Auger est la même dans S0 (dans S'0) que dans les échantillons S10, S20, S30 (que dans les échantillons S'10, S'20, S'30), des réserves doivent être émises. Le tableau 3.5 compare les valeurs des rapports Fe/Co des oxydes obtenus par ICP et par XPS.

Tableau 3.5: Comparaison du rapport métallique obtenu par les différentes techniques d'analyse.

	Synthèse par la voie 1					Synthèse par la voie 2			
	Eléments	S0	S10	S20	S30	S'0	S'10	S'20	S'30
Calculé	Fe/Co	0	0.11	0.25	0.43	0	0.11	0.25	0.43
Résultats ICP	Fe/Co	0	0.11	0.25	0.41	0	0.12	0.24	0.48
Résultats XPS	Fe/Co	0	0.12	0.27	0.65	0	0.18	0.64	0.84

Les données obtenues montrent que le rapport métallique Fe/Co à la surface (résultats XPS) et celui dans l'ensemble du matériau (résultats ICP), pour les échantillons S, ne change pas à l'exception de l'échantillon S30. Cette différence peut s'expliquer par l'apparition de la nouvelle phase Fe_3O_4 qui aurait une tendance à se fixer à la surface du matériau. Pour les échantillons S', le rapport Fe/Co est plus élevé à la surface du matériau que dans l'ensemble du matériau. Ceci montre une tendance pour les ions de fer à migrer vers la surface du matériau pour les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2. La différence entre le rapport de Fe/Co attendu et celui obtenu par XPS, est de 0,07 pour l'échantillon S'10 où il y a insertion des atomes de fer dans la structure de l'oxyde de cobalt. Cette différence augmente fortement

pour l'échantillon S'20 (0,39) et S'30 (0,41). Cette forte augmentation s'explique par la formation d'une nouvelle phase de Fe_3O_4 .

3.4.6 Analyse ToF-SIMS

La figure 3.13 compare le spectre de masse partiel des ions négatifs pour les échantillons S0 et S20 obtenus par la synthèse par la voie 1 et S'0 et S'20 obtenus par synthèse par la voie 2.

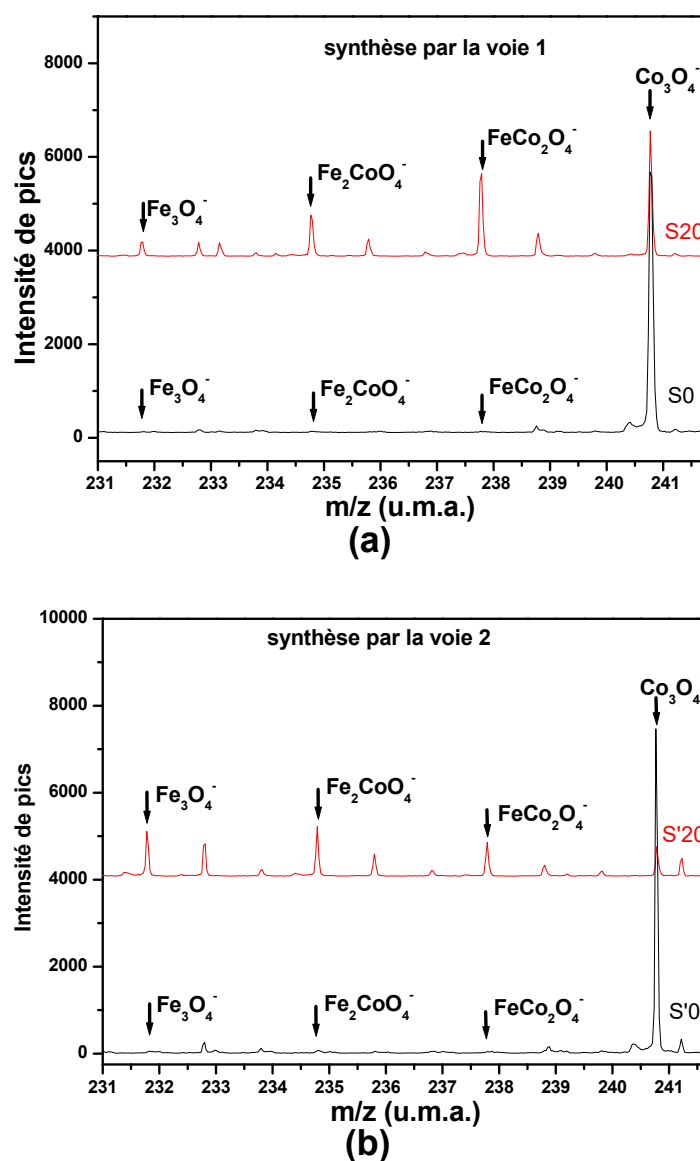


Figure 3.13: Comparaison des spectres partiels des ions négatifs pour les échantillons contenant un pourcentage molaire de 0 % et 20 % de fer, obtenus par synthèse par (a) la voie 1 et (b) par la voie 2.

On observe l'apparition de nouveaux pics dans le spectre de masse de l'échantillon S20 et S'20 respectivement, qui sont absents dans les échantillons S0 et S'0. Parmi ces nouveaux pics, ceux

correspondant aux ions FeCoO_3^- , FeCoO_4^- , $\text{Fe}_2\text{CoO}_4^-$, $\text{FeCo}_2\text{O}_4^-$, $\text{Fe}_2\text{CoO}_3^-$ et $\text{FeCo}_2\text{O}_3^-$ ont été identifiés pour les oxydes obtenus par les deux voies de synthèse. La figure 3.13 met en exergue la présence des pics Co_3O_4^- , $\text{FeCo}_2\text{O}_4^-$, $\text{Fe}_2\text{CoO}_4^-$ et Fe_3O_4^- .

La présence de ces nouveaux pics s'accompagne de la diminution du pic de l'ion contenant uniquement le cobalt Co_3O_4^- . Cette figure matérialise le changement de l'environnement chimique autour des atomes de cobalt.

La détection de nouveaux ions tels que FeCoO_3^- et FeCoO_4^- à la figure 3.14, qui contiennent les deux atomes métalliques dans la même structure ionique, à l'échelle nanométrique confirme que les atomes de fer et de cobalt se trouvent dans des sites voisins. Ceci indique que le fer est inséré dans la structure cristalline du Co_3O_4 .

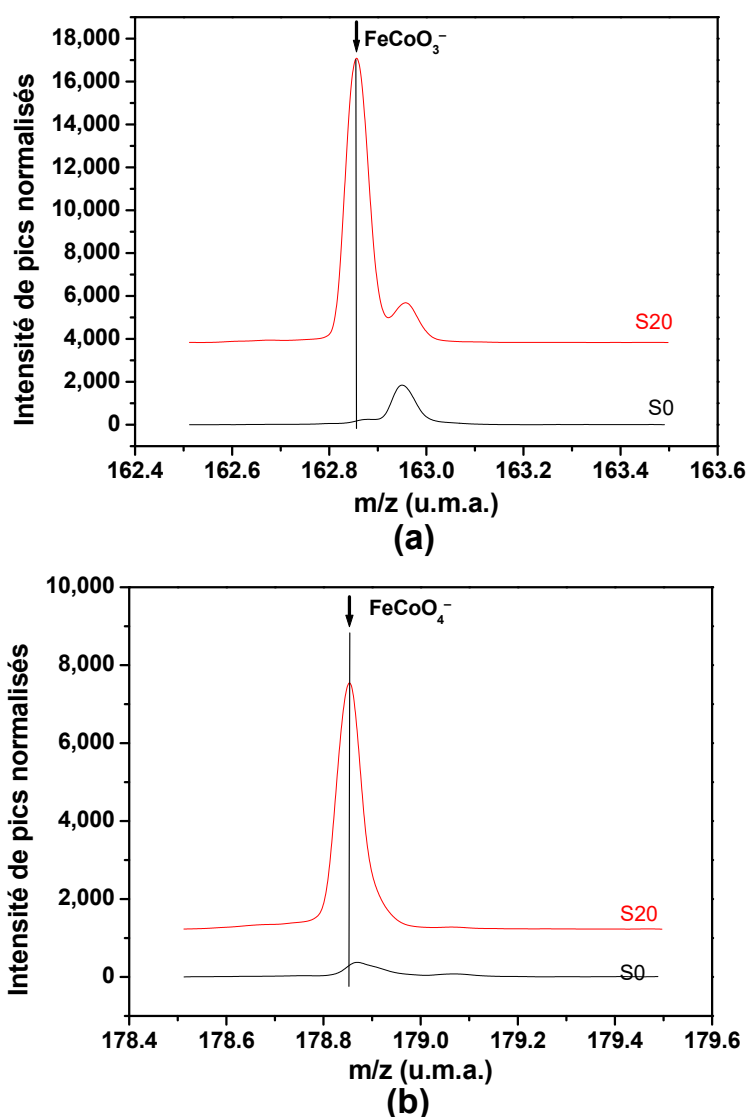


Figure 3.14: Spectres partiels des ions négatifs pour les échantillons S0 et S20 montrant les pics de (a) FeCoO_3^- et de (b) FeCoO_4^- . Les intensités de pics sont normalisées par rapport à la somme totale des intensités de pics.

En effet, dans le SIMS, les ions primaires Bi_{3-5}^+ d'énergie 10-30 KeV éjectent de la matière d'un cratère hémisphérique de rayon inférieur à 10 nm dans des matériaux inorganiques tels que les métaux ou leurs oxydes (par exemple 4-5 nm pour un impact de 10 KeV Bi_{3-5}

sur Au [148]). La présence de ces pics d'ions supplémentaires, qui contiennent à la fois du fer et du cobalt, confirme la présence des deux métaux dans une proximité immédiate, très probablement dans les mêmes particules, étant donné que ces dernières sont de taille supérieure à 10 nm.

La figure 3.15 présente la variation des intensités des pics FeCoO_3^- et FeCoO_4^- , normalisées par les intensités spectrales totales, avec une quantité croissante de fer.

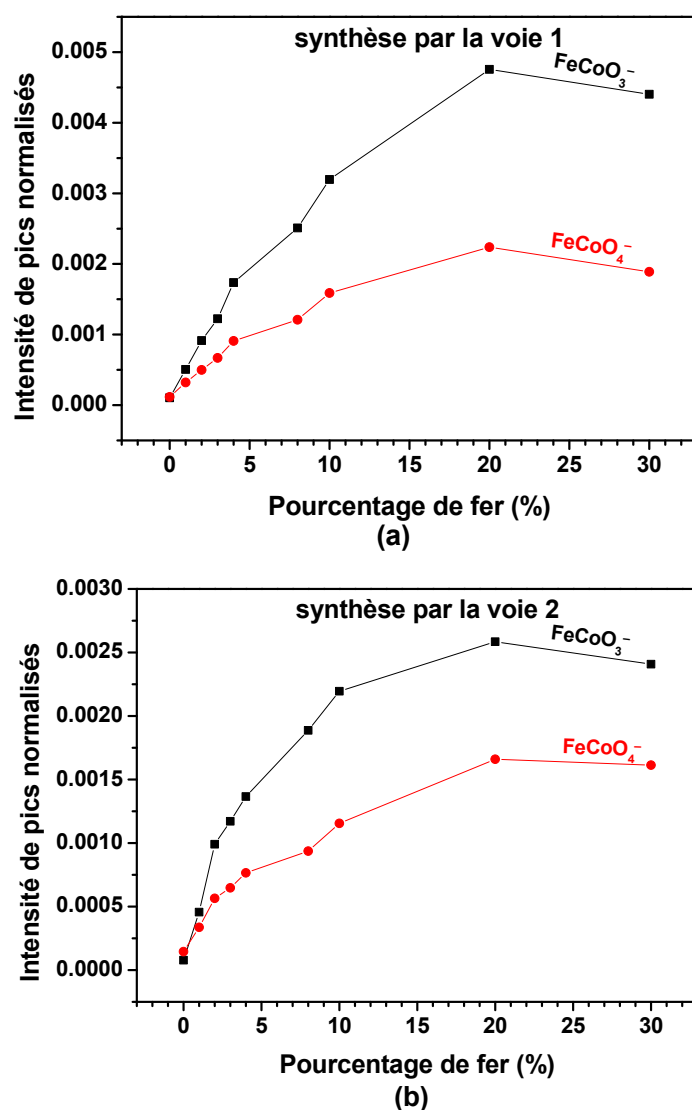


Figure 3.15: Variation de l'intensité des pics FeCoO_3^- et FeCoO_4^- normalisés à l'intensité totale des ions secondaires en fonction du pourcentage de fer des échantillons obtenues par synthèse par (a) la voie 1 et (b) la voie 2.

Pour les deux voies de synthèse, les intensités des ions FeCoO_3^- et FeCoO_4^- augmentent avec le pourcentage de fer jusqu'à 20 %. Ceci corrobore les résultats XRD, qui indiquent qu'il n'y a qu'une seule phase cristalline de type spinelle jusqu'à 20 % (par synthèse par la voie 1) ou

10 % (par synthèse par la voie 2) de substitution du cobalt par le fer. Cependant, pour les échantillons S30 et S'30, nous observons une diminution des intensités normalisées de FeCoO_3^- et FeCoO_4^- . Elle s'explique par le fait qu'au-delà de 20 % d'insertion de fer à l'intérieur de Co_3O_4 , la nouvelle phase Fe_3O_4 commence à occuper la surface analysée. Comme les intensités représentées sont normalisées par l'intensité totale, la diminution de l'intensité FeCoO_3^- et FeCoO_4^- reflète simplement la réduction progressive de la surface couverte par l'oxyde mixte en faveur de la phase Fe_3O_4 . Lontio et al. ont rapporté des observations similaires lors de l'étude de l'insertion de Zn à l'intérieur de la structure NiO [111].

Le tracé de la variation de l'intensité de pics des ions $\text{FeCo}_2\text{O}_3^-$, $\text{Fe}_2\text{CoO}_3^-$, $\text{FeCo}_2\text{O}_4^-$ et $\text{Fe}_2\text{CoO}_4^-$ avec l'augmentation du pourcentage de fer, rend compte de la distribution du fer dans le réseau cristallin du Co_3O_4 et la répartition autour de trois sites métalliques. La figure 3.16 montre l'évolution de ces pics avec l'insertion de fer.

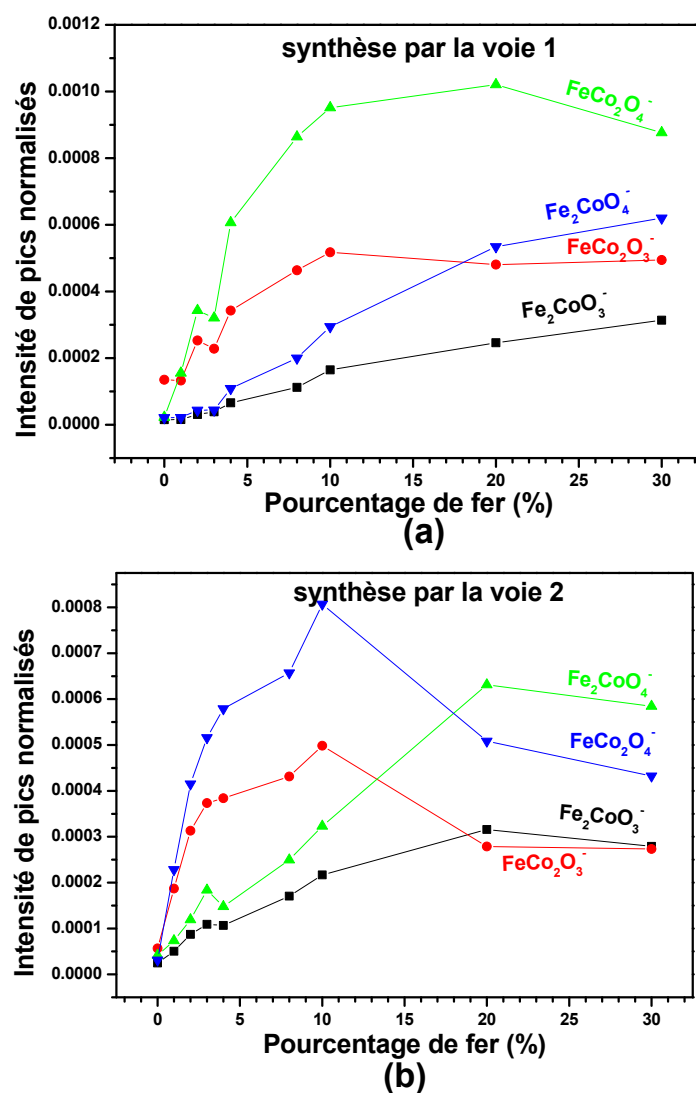


Figure 3.16: Variation de l'intensité normalisée des pics Fe_2CoO_4 , FeCo_2O_4 , Fe_2CoO_3 , FeCo_2O_3 normalisés à l'intensité totale avec l'augmentation du fer dans les échantillons obtenus par (a) la voie 1 et (b) la voie 2.

La courbe des intensités révèle que pour les faibles pourcentages de fer, ce dernier occupe des sites voisins autour du cobalt à raison de 1 site pour 3 sites métalliques considérés. Au fur et à mesure que la quantité de fer augmente, le nombre d'atomes de fer occupant 1 sur 3

sites métalliques considérés augmente jusqu'à la limite d'insertion (20 % pour les échantillons S et 10 % pour les échantillons S'. Au-delà de cette limite, l'intensité des pics $\text{FeCo}_2\text{O}_3^-$ et $\text{FeCo}_2\text{O}_4^-$ diminue tandis que celle des pics $\text{Fe}_2\text{CoO}_3^-$ et $\text{Fe}_2\text{CoO}_4^-$ augmente. Les atomes de fer tendent à occuper 2 sur 3 sites métalliques considérés. Les intensités des pics $\text{Fe}_2\text{CoO}_3^-$ et $\text{Fe}_2\text{CoO}_4^-$ augmentent continuellement même au-delà de la limite d'insertion pour les échantillons S. Les atomes de fer continuent à substituer ceux de cobalt au-delà de la limite d'insertion. Par contre, pour les échantillons S', au-delà de 20 % pour lequel il y a déjà une faible quantité de la phase Fe_3O_4 , les intensités de pics $\text{Fe}_2\text{CoO}_3^-$ et $\text{Fe}_2\text{CoO}_4^-$ diminuent : Les atomes de fer ajoutés au-delà de la limite d'insertion ne substituent plus les atomes de cobalt dans leur site. Ils forment la nouvelle phase Fe_3O_4 .

La formation de la nouvelle phase de fer Fe_3O_4 est également confirmée par l'analyse ToF-SIMS. On observe pour les échantillons au-delà de la limite d'insertion, la présence d'un nouveau pic attribué à Fe_4O_4^- qui est absent en dessous de cette limite (voir figure 3.17).

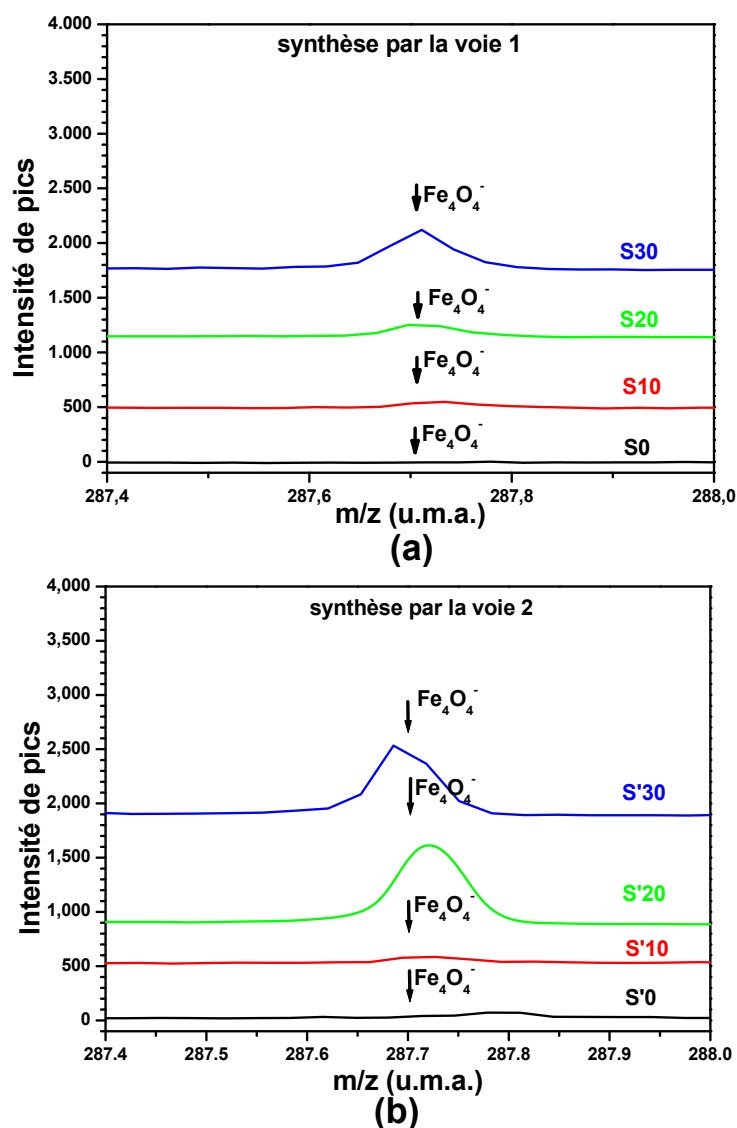


Figure 3.17: Spectres partiels des ions négatifs montrant le pic Fe_4O_4^- pour les échantillons obtenus par synthèse (a) par la voie 1 (S0, S10, S20, S30) (b) par la voie 2 (S'0, S'10, S'20, S'30).

La présence d'un excès de fer, à la surface des produits de décomposition, obtenus par la synthèse par la voie 2 est corroborée par les résultats ToF-SIMS. La figure 3.18 compare les rapports d'intensité

de $\frac{FeO_2^-}{FeO_2^- + CoO_2^-}$ avec une quantité croissante de fer, obtenus par les deux méthodes de synthèse.

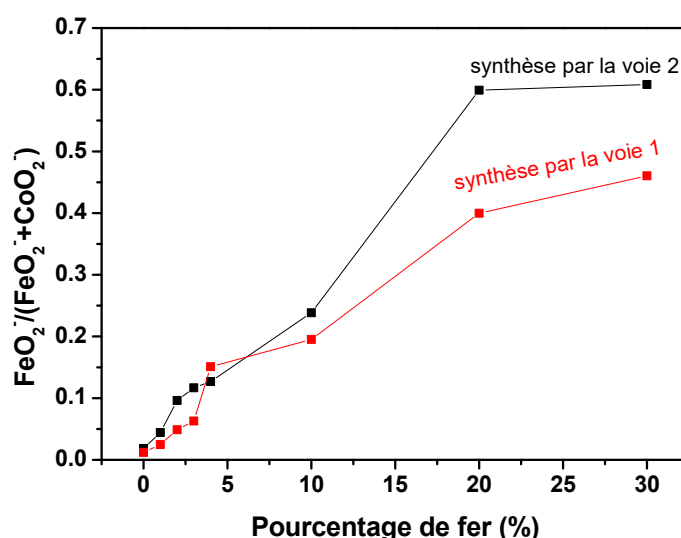


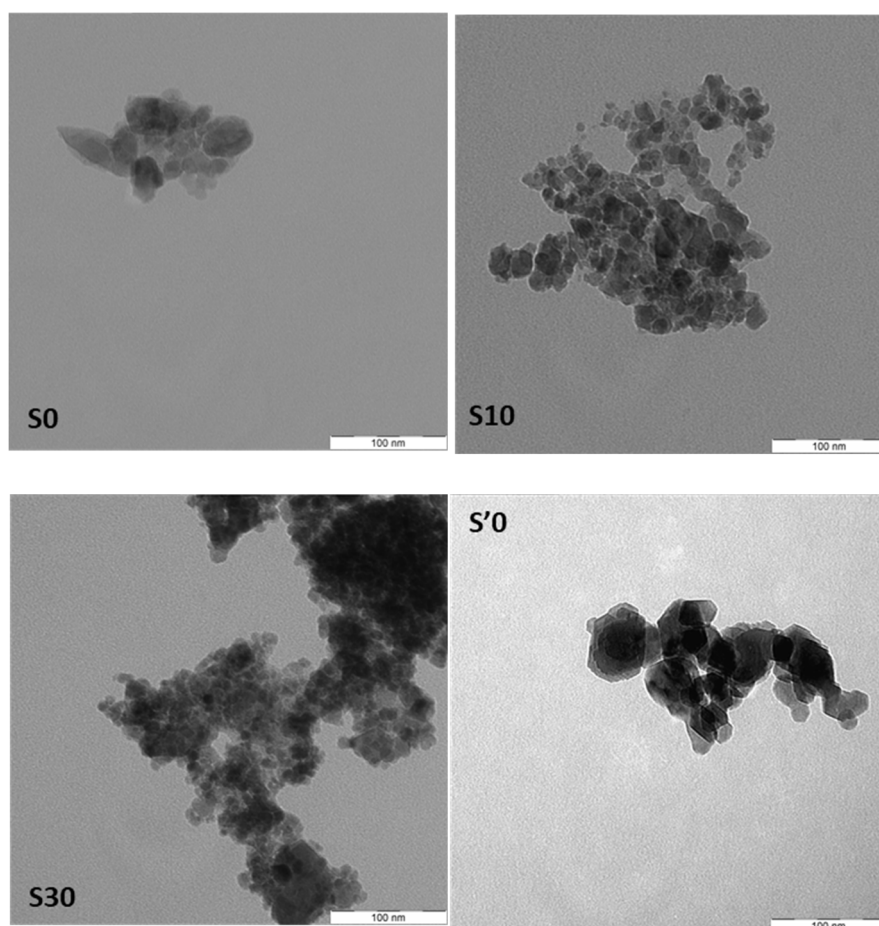
Figure 3.18: Rapport des intensités $FeO_2^-/(FeO_2^- + CoO_2^-)$ avec l'augmentation du fer pour les produits obtenus par synthèse par la voie 1 et par la voie 2.

Le rapport d'intensité $\frac{FeO_2^-}{FeO_2^- + CoO_2^-}$ augmente avec la quantité de fer, pour les échantillons S et S'. Cependant, il est évident que ce rapport est plus élevé pour les échantillons S' (S'10, S'20, S'30) que pour les échantillons S (S10, S20, S30).

Une autre manière de confirmer la présence d'un excès de fer à la surface des échantillons obtenus par synthèse par la voie 2, aurait été un profilage en profondeur du matériau, en utilisant la ToF-SIMS, afin de constater une diminution des atomes de fer par rapport ceux du cobalt en dessous de la couche de surface des échantillons. Cela n'a malheureusement pas été fait.

3.4.7 Imagerie TEM

L'ensemble des échantillons obtenus est de couleur noirâtre. Les échantillons obtenus par calcination par la voie 1 sont fortement agglomérés, ils ont été réduits mécaniquement à des tailles plus petites (avec un pilon dans un mortier). Les échantillons obtenus par calcination par la voie 2 sont nettement moins agglomérés que leur homologue obtenu par la voie 1. Ils se désagrègent au contact de l'eau. La figure 3.19 présente les images TEM des échantillons S0, S10, S30 et S'0, S'10, S'20. Elles indiquent que les nanoparticules obtenues ont une nature polycristalline.



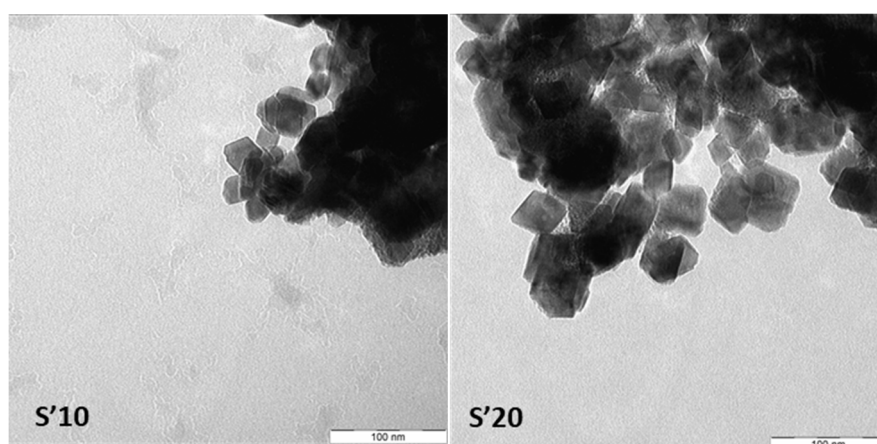


Figure 3.19: Images TEM des échantillons S0, S10, S30 et S'0, S'10, S'20.

Pour les échantillons S0, S10 et S30 obtenus par synthèse par la voie 1, les images TEM montrent un manque d'uniformité de forme et de taille. Cependant, on note une tendance vers les formes hexagonales. Les échantillons S'0 et S'10 obtenus par synthèse par la voie 2 présentent une morphologie plus uniforme. Un examen attentif des bords des cristaux révèle que les particules obtenues ont une préférence pour la forme hexagonale. En revanche, les particules de S'20 ont une forme de losange.

Les échantillons semblent augmenter de taille avec l'augmentation des atomes de fer dans les échantillons (S'0, S'10, S'20) mais il ne faut pas s'y fier compte tenu de la nature polycristalline et de l'agglomération des particules obtenues. Concernant ce constat, les données XRD qui fournissent la moyenne de taille des échantillons semblent plus crédible pour rendre compte de la taille des particules obtenues.

L'agglomération des particules mentionnées plus haut contredit quelque peu la logique de la littérature. En fait, l'utilisation des ligands

organiques qui devraient entourer les ions métalliques a pour but d'accroître la distance qui sépare les atomes métalliques de sorte à obtenir les particules dispersées après la calcination. Les images TEM montrent que même pour les échantillons S', où des longues chaînes de carbones entourent les ions métalliques, les particules sont agglomérées. Cela peut se justifier par le magnétisme susceptible d'exister entre les particules obtenues. L'analyse magnétique des échantillons S' (voir chapitre suivant) montrera d'ailleurs l'existence d'une comportement ferromagnétique présent dans chacun des échantillons obtenus.

La forme des cristallites obtenus par la deuxième voie de synthèse est plus définie que celle obtenue par la première voie de synthèse, les formes variant avec la quantité de fer insérée dans l'échantillon. Les tailles de cristallites révélées par la TEM restent à l'échelle nanométrique. Cela corrobore les résultats de l'analyse XRD qui estiment la taille moyenne des particules de S0 et S'0 autour de 20 nm.

Conclusion

Les nanoparticules d'oxyde mixte cobalt-fer $\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ ($x = 0 - 0,1$) et les matériaux composites $\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x \geq 0,2$), ont été ainsi obtenus par la méthode de co-précipitation à une température de 400 °C/600 °C en utilisant, pour la première fois, un précurseur métallo-organique obtenu par réaction entre les ions métalliques et des carboxylates d'acides gras extraits de l'huile de palmiste, un produit local camerounais. Pour la synthèse des

précurseurs, deux méthodes ont été employées. La première dans laquelle les ions hydroxydes OH^- et les ions carboxylates sont tous les deux en solution et réagissent comme des ligands, et la seconde dans laquelle les ions hydroxydes en solution ont été neutralisés de sorte que seuls les ions carboxylates réagissent. La nature des deux types de précurseurs obtenus a été élucidée par FTIR, TGA, chromatographie en phase gazeuse et par ICP-AES. La structure et la stœchiométrie des nanoparticules d'oxydes métalliques obtenues par décomposition thermique, ont été déterminées par XRD, FTIR, EDX-SEM, ToF-SIMS, XPS et TEM. Les résultats XRD, en particulier, ont montré que les tailles de particules des produits de calcination obtenus par synthèse par la voie 2 diminuaient de 22 à 14 nm avec une substitution croissante de Fe dans le réseau de Co_3O_4 tandis que celles des produits obtenus par synthèse par la voie 1 variaient de 20 à 9 nm. La XRD et la Spectroscopie Raman attestent de la cristallinité des particules obtenues tandis que ToF-SIMS confirme la présence de Fe dans le réseau Co_3O_4 . XPS indique que la composition métallique des matériaux en surface et en profondeur est la même pour les échantillons obtenus par synthèse par la voie 1 tandis que par la synthèse par voie 2 la proportion du fer est plus élevée en surface qu'en profondeur.

4 ETUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES OXYDES DE COBALT-FER

Les travaux relatifs à l'obtention des nanoparticules d'oxydes métalliques par décomposition thermique des précurseurs résultant de la réaction entre les ions métalliques et les ions hydroxydes ont été largement rapportés dans la littérature. Les analyses IR et TGA des précurseurs métallo-organiques de cobalt-fer ont à la fois des ions hydroxydes et des carboxylates autour des métaux. L'originalité de ce travail reposant sur l'utilisation des ligands de source végétale pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques, les propriétés magnétiques des échantillons obtenus par la synthèse par la voie 2, pour lesquels uniquement les carboxylates d'origine végétale sont fixés sur le métal ont été étudiées. Leurs propriétés magnétiques ont été déterminées par la mesure de l'aimantation M des échantillons en fonction de la température T sous un champ magnétique statique $M(T)$, et la mesure de l'aimantation des échantillons en fonction d'un champ extérieur appliqué H à température constante $M(H)$.

Les mesures magnétiques ont été interprétées pour l'échantillon $S'0$ qui ne contient que du cobalt comme ions métalliques. Ces mesures magnétiques ont par la suite servi de référence pour étudier l'influence de la substitution des atomes de cobalt par ceux de fer dans la structure de Co_3O_4 pour de faibles pourcentages (1 %, 2 %, 3 % et 4 %), puis pour des pourcentages plus élevés (10 %, 20 % et 30 %).

4.1 Oxyde de cobalt non dopé (Co_3O_4)

La figure 4.1 montre la courbe de variation de l'aimantation de l'échantillon S'0 (Co_3O_4) en fonction de la température en ZFC et FC sous un champ magnétique constant de 20 Oe, 50 Oe et 100 Oe.

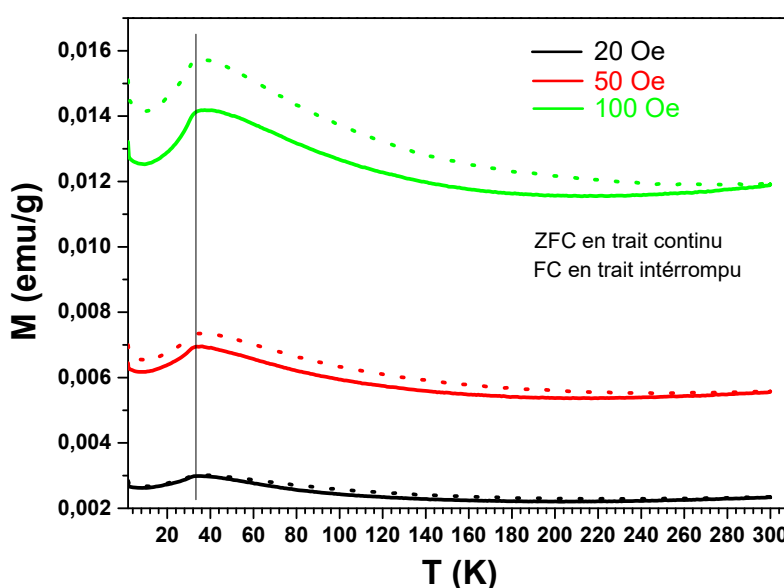


Figure 4.1: Variation de l'aimantation avec la température en ZFC et FC pour l'échantillon S'0 dans un champ magnétique de 20 Oe, 50 Oe et 100 Oe.

Les courbes d'aimantation présentent un maximum à une température voisine de ~ 34 - 36 K. Cette température correspond à la température de Néel. Elle est en dessous de celle du matériau Co_3O_4 « bulk » qui est de 40 K [149,150]. En effet, cette température diminue avec la taille des nanoparticules obtenues [151,152], à cause de l'effet de confinement de taille. Elle se situe généralement entre 30 et 40 K. Il existe tout de même dans la littérature, des cas particuliers, où cette température est très en deçà de celle attendue, à l'instar des

nanoparticules de Co_3O_4 obtenues par Makhoul et al. dont la température de Néel est de 25 K pour une taille de 20 nm [45].

Les courbes ZFC et FC présentent une bifurcation pour un champ magnétique de 50 Oe ou de 100 Oe. Cet effet est généralement attribué à un comportement magnétique de type verre de spin, ou de type antiferromagnétique dilué ou encore de type super paramagnétique [153]. Les nanoparticules super paramagnétiques présentent un shift de $T_{\text{Néel}}$ avec la variation du champ magnétique statique appliqué [154]. La présence d'un tel shift n'est pas observée, ou pas assez perceptible sur la courbe d'aimantation de S'0 pour une variation du champ magnétique de 20, 50 et 100 Oe. Ceci exclut l'hypothèse d'une contribution super paramagnétique.

La figure 4.2a montre les boucles d'hystérèse à température constante (1,8 K ; 10 K ; 100 K ; 300 K) en ZFC de l'échantillon S'0 tandis que 4.2b montre les courbes d'hystérèse magnétique $M(H)$ en ZFC et FC de l'échantillon S'0 avant (à 10 K) et après (à 100 K) la température de Néel.

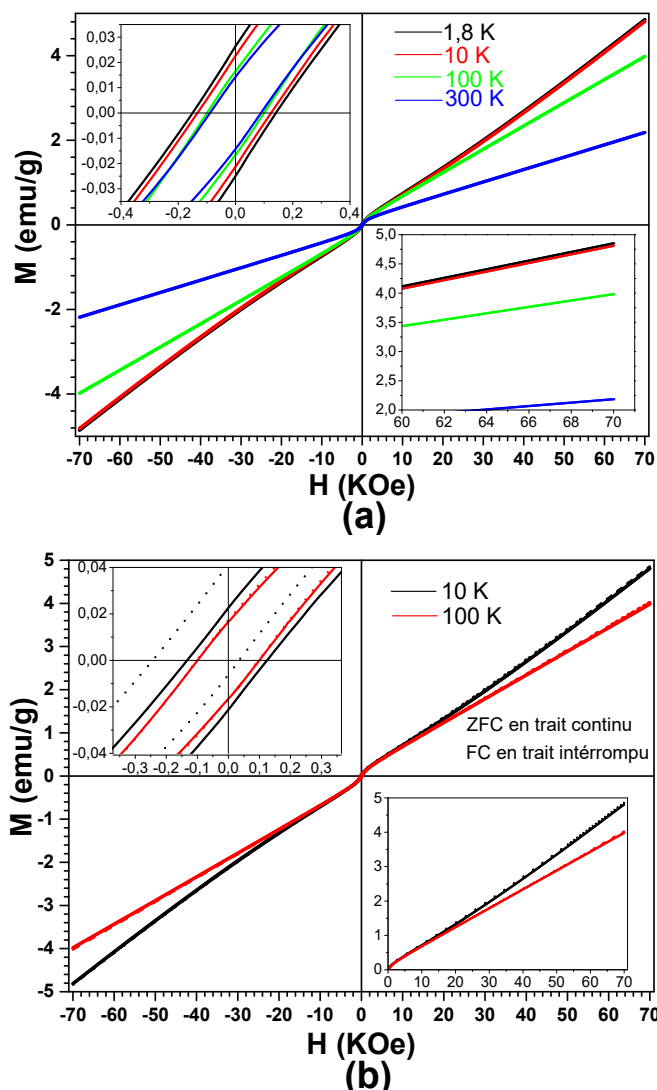


Figure 4.2: Boucles d'hystérèse de l'échantillon S'0 : (a) à 1,8 K; 10 K; 100 K; 300 K (b) à 10 et 100 K en ZFC et en FC. Zoom à $H = 0$ et à $H = 70$ Oe.

Un système antiferromagnétique idéal a une courbe $M(H)$ linéaire sans aimantation rémanente, ni champ coercitif en dessous de la température de Néel. La courbe $M(H)$ de l'échantillon S'0 laisse clairement voir une boucle d'hystérèse de type ferri/ferromagnétique

qui diffère du comportement linéaire attendu de la courbe $M(H)$ du matériau Co_3O_4 .

Cette variation du comportement magnétique des matériaux lorsqu'ils sont réduits à l'échelle nanométrique a été souvent rapportée dans la littérature. En fait, la réduction de la taille à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation de rapport surface/volume. Les effets de surface deviennent non négligeables, voire prépondérants. La configuration de l'environnement des atomes et des ions à la surface est modifiée à cause de la grande surface spécifique dans les nanocristaux entraînant une redistribution des électrons [155]. Cette rupture de la symétrie du réseau et la sous coordination des atomes de surface entraînent une frustration et un désordre de spin à la surface de la particule donnant lieu à l'émergence de nouvelles propriétés, notamment, magnétiques telles que les comportements magnétiques de type verre de spin [156], l'effet d'anisotropie d'échange [157,158], l'aspéromagnétisme [159], l'antiferromagnétisme dilué dans un champ uniforme [160]. Le comportement magnétique des nanocristaux est fonction de leur taille, de leur forme, de l'environnement des atomes de surface [161]. Le travail effectué par Wenxian et al. permet d'expliquer la nature de la boucle d'hystérèse obtenue [155]. Wenxian et al. estiment que les propriétés magnétiques sont également fonction de la face cristalline majoritaire à la surface des nanocristaux de forme donnée. A cet effet, ils comparent les propriétés magnétiques de différents nanocristaux de Co_3O_4 ,

- en forme de cubes dont la face majoritaire exposée à la surface est $(1\ 0\ 0)$;

- en forme de fils dont la face majoritaire exposée à la surface est (1 1 0) ;
- en forme d'hexagones dont la face majoritaire exposée à la surface est (1 1 1) ;
- en forme de lamelles dont la face majoritaire exposée à la surface est (1 1 2).

Ils obtiennent une boucle d'hystérèse similaire à la nôtre dans le cas des nano hexagones plans de Co_3O_4 dont la face cristalline majoritaire exposée à la surface est (1 1 1). Cette forme hexagonale correspond majoritairement à celle des particules de $\text{S}'0$ (voir analyse TEM). Il ressort des simulations informatiques effectuées par Wenxian et al. qu'une telle boucle d'hystérèse trouve son origine dans le fait que les mailles avoisinant la surface du cristal sont très distordues. Le comportement ferromagnétique observé provient de la coordination $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{3+}$ présent à la première couche surfacique des nanoparticules de Co_3O_4 .

Les boucles d'hystérèses ZFC sont symétriques par rapport à l'origine que ce soit à 1,8 K, 10K, 100 K ou 300 K. Le champ coercitif a été déterminé en faisant la moyenne entre le champ coercitif négatif $H_C^{\text{ZFC-}}$ et le champ coercitif positif $H_C^{\text{ZFC+}}$ sur la boucle d'hystérèse ZFC.

$$H_C = \frac{|H_C^{\text{ZFC+}}| + |H_C^{\text{ZFC-}}|}{2}$$

$$\Delta H_C = \left| \frac{H_C - |H_C^{\text{ZFC+}}|}{2} \right| \text{ ou } \Delta H_C = \left| \frac{H_C - |H_C^{\text{ZFC-}}|}{2} \right| \quad (4.1)$$

Les boucles d'hystérèse FC à 10 K et 100 K présentent un shift par rapport à l'origine. Ce shift est associé à l'anisotropie d'échange ou

« exchange bias ». L'anisotropie d'échange est reliée à l'interaction d'échange à l'interface de matériaux ferri/ferromagnétique et antiferromagnétique, ou à l'interface entre le noyau ferri/ferromagnétique et la surface figée de type verre de spin d'un matériau ferromagnétique. Lorsqu'on refroidit ces matériaux sous un champ magnétique à partir d'une température supérieure vers une autre inférieure à celle de Néel, les spins à l'interface sont orientés vers la direction du champ extérieur appliqué. Il faut une énergie externe additionnelle pour inverser ces spins, ceci conduit à un shift de la boucle d'hystérèse. La grandeur de cette énergie est associée au champ d'anisotropie d'échange H_{EB} « exchange bias ». Il a été déterminé en effectuant la différence entre champ coercitif H_C et le champ coercitif le plus élevé en positif ou en négatif sur la boucle d'hystérèse FC.

$$H_C = \frac{|H_C^{FC+}| + |H_C^{FC-}|}{2}$$

$$H_{EB} = \left| \frac{H_C - |H_C^{FC+}|}{2} \right| \text{ si } |H_C^{FC+}| > |H_C^{FC-}|$$

$$H_{EB} = \left| \frac{H_C - |H_C^{FC-}|}{2} \right| \text{ si } |H_C^{FC-}| > |H_C^{FC+}| \quad (4.2)$$

Le tableau 4.1 présente les valeurs de magnétisation rémanente M_r , de magnétisation au champ maximal M_s (70 KOe), de champ coercitif H_c et du champ d'anisotropie d'échange H_{EB} .

Tableau 4.1: Evolution des valeurs de M_s , M_r , H_c et H_{EB} avec la température de l'échantillon S'0.

Température (K)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	H_c (Oe)	H_{EB} (Oe)
1,8	4,852±0,001	0,0256±0,0007	0,005	146±4	-
10	4,810±0,002	0,0218±0,0007	0,005	129±4	104,9
100	3,9825±0,0005	0,01654±0,00001	0,004	99,6±0,1	2,3
300	2,1840±0,0006	0,013±0,001	0,006	89,070±0,009	-

Les boucles d'hystérèse montrent que le champ appliqué n'est pas suffisant pour atteindre la magnétisation de saturation. La magnétisation au champ maximal diminue de 4.85 emu/g à 2.18 emu/g avec l'augmentation de la température de 1.8 K à 300 K. Les valeurs relativement faibles de la magnétisation rémanente 0.0256 emu/g, du champ coercitif 146 Oe et de la magnétisation de saturation, sont dues selon Wenxian et al., au faible couplage de spin à cause la distance entre les atomes de Co^{3+} [155]. Ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la température. Cette dernière tend à désaligner les spins sous l'effet de l'agitation thermique. Le même effet est noté sur la valeur du champ d'anisotropie d'échange H_{EB} « exchange bias » qui d'une valeur de 104,9 Oe à 10 K, s'annule pratiquement (2,3 Oe) à 100 K.

4.2 Oxyde de cobalt contenant de faible pourcentage de fer [(Co_{1-x}Fe_x)₃O₄, x = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 et 0,04]

La figure 4.3 présente les courbes M (T) des échantillons d'oxyde de cobalt contenant un faible pourcentage de fer 1 % (S'1), 2 % (S'2), 3 % (S'3), 4 % (S'4), dans un champ magnétique de 20, 50, 100 Oe.

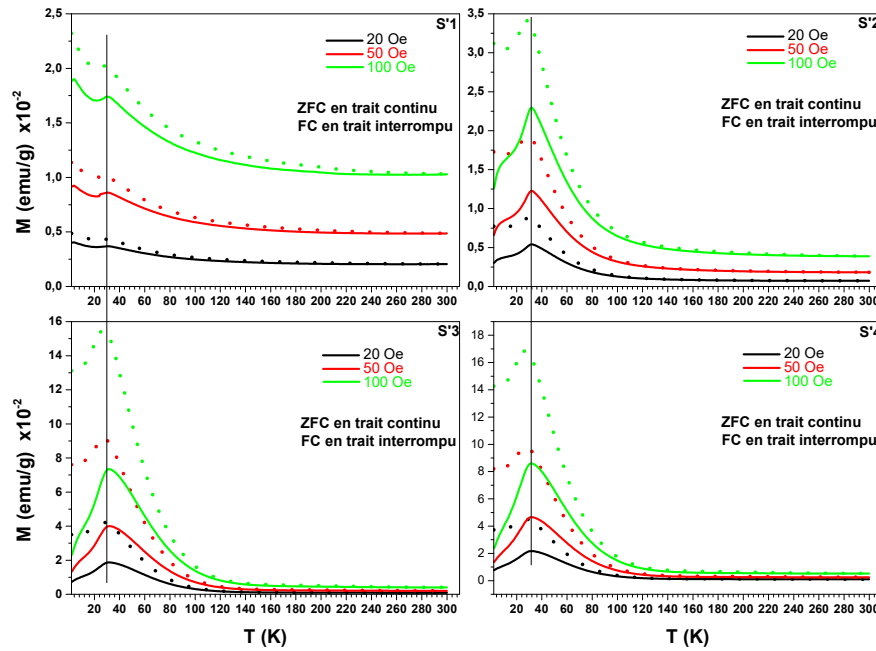


Figure 4.3: Variation de l'aimantation des échantillons S'1, S'2, S'3 et S'4 en fonction de la température dans un champ statique de 20, 50 et 100 Oe.

L'évolution des courbes d'aimantation est typique des systèmes antiferromagnétiques. Les valeurs d'aimantation ZFC et FC de tous les échantillons augmentent avec la diminution de la température jusqu'à la température de Néel, puis décroissent, à l'exception de S'1, en changeant de concavité. Dans le cas particulier de S'1, on observe une re- augmentation de la magnétisation après le changement de concavité. Ce comportement n'est pas usuel pour les matériaux antiferromagnétiques manifestant un comportement ferromagnétique à cause d'un effet de surface. Il a également surpris Makhlouf [45], Yoshikawa [162], Mousavand [163] lorsqu'ils étudiaient les propriétés des nanoparticules d'oxyde de cobalt. Mousavand s'aligne sur l'hypothèse suivant laquelle le phénomène est dû à la rupture du couplage antiferromagnétique des atomes à la surface. Le champ

magnétique à une température en dessous de T_N favorise un alignement des moments magnétiques dans le sens du champ, donnant ainsi naissance à une magnétisation rémanente. Une explication similaire a été donnée plus haut pour expliquer la contribution ferromagnétique de l'échantillon S'0. Elle n'est pas suffisante pour expliquer le phénomène observé. Notre hypothèse est qu'à des pourcentages aussi faibles que dans S'1, les ions fer ont une tendance plus accrue à se fixer sur la surface, réduisant de ce fait la distance entre ions Co^{3+} et Fe^{3+} à la surface, favorisant de ce fait le couplage de spin entre ces ions. Ceci contribuerait à renforcer la réponse ferromagnétique que le matériau révèle, plus visible en dessous de $T_{\text{Néel}}$ où l'agitation thermique est atténuée.

La température de Néel varie peu avec l'augmentation du champ (20, 50 ou 100 Oe) dans les échantillons de faible teneur en fer. Le tableau 4.2 compare les valeurs de $T_{\text{Néel}}$ des échantillons S'0, S'1, S'2, S'3, S'4. La valeur $T_{\text{Néel}}$ prise correspond à celle de l'aimantation maximale juste avant que celle-ci ne commence à décroître.

Tableau 4.2: Température de Néel des échantillons S'0, S'1, S'2, S'3 et S'4 dans différents champs statiques.

	S'0	S'1	S'2	S'3	S'4
20 Oe	34	31	32	31	32
50 Oe	36	31	32	32	31
100 Oe	36	31	32	31	32
1000 Oe	38	30	30	28	39
70000 Oe	37	29	32	29	-

La valeur de $T_{\text{Néel}}$ n'est pas précise. En fait l'aimantation maximale a tendance à s'étendre sur une plage de température à cause de la large distribution de la taille des particules. Les résultats montrent que les échantillons contenant de faibles pourcentages de fer présentent une température de Néel similaire $T_{\text{Néel}} \sim 31 \text{ K} - 32 \text{ K}$.

L'aimantation augmente avec le pourcentage de fer présent dans les échantillons en dessous de la température de Néel. Cet effet est mis en exergue à la figure 4.4 qui compare les courbes $M(T)$ en ZFC et en FC pour différents pourcentages de fer dans un champ magnétique de 1000 Oe.

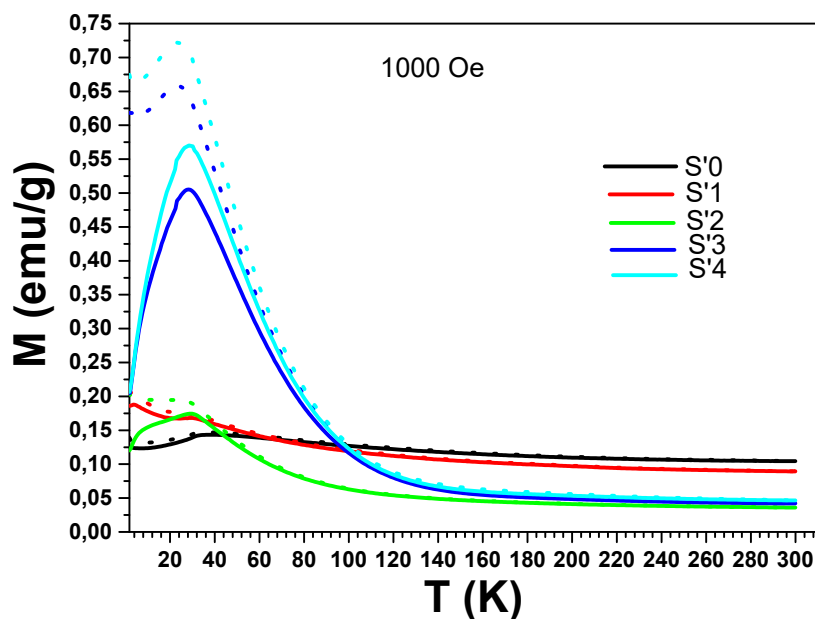


Figure 4.4: Comparaison de l'aimantation des échantillons S'0, S'1, S'2, S'3, S'4 en fonction de la température dans un champ statique de 1000 Oe. ZFC en trait continu et FC en pointillés.

On observe cependant une aimantation plus élevée dans l'échantillon à 0 % que dans celui à 1 %, et celui-ci plus élevé que dans celui à 2 % en dessous de $T_{\text{Néel}}$. Il en est de même entre l'échantillon à 3 % et à 4 % au-dessus de $T_{\text{Néel}}$. Cette observation se répercute sur les autres paramètres magnétiques des échantillons. La figure 4.5 qui présente les boucles d'hystérèse de l'aimantation en dessous de $T_{\text{Néel}}$ (10 K) et à la température ambiante (300 K), montre une coercivité H_c et une magnétisation M_s de l'échantillon S'3 plus grande dans celui de S'4.

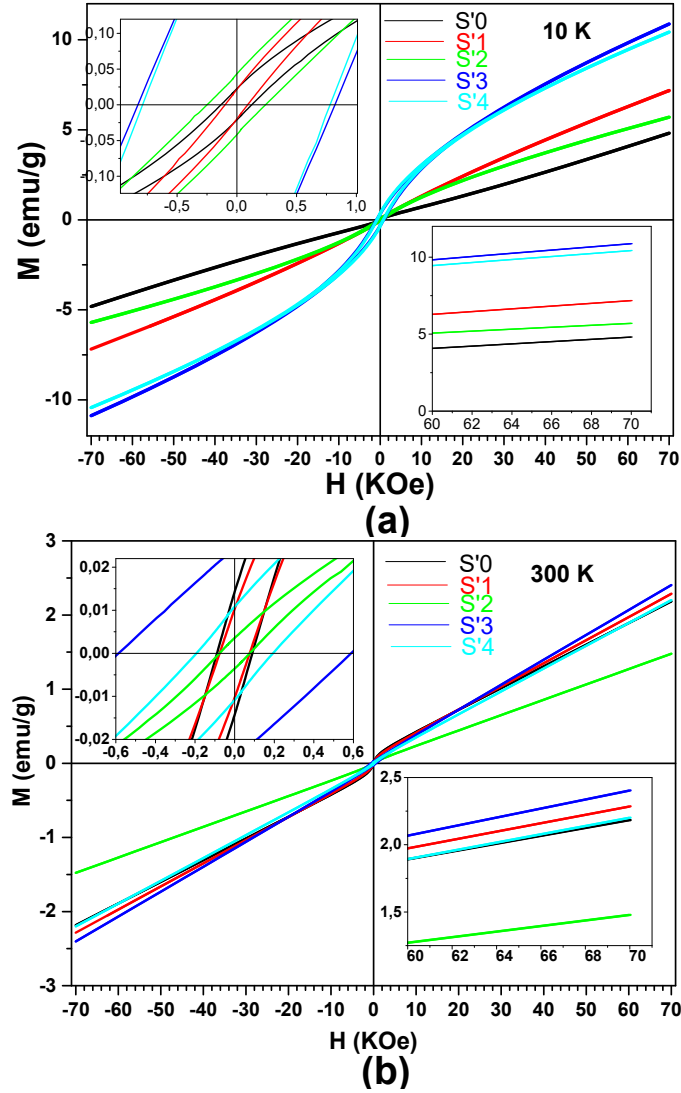


Figure 4.5: Boucles d'hystérèse des échantillons S'0, S'1, S'2, S'3, S'4 à (a) 10 K et à (b) 300 K. Zoom à $H = 0$ et à $H = +70$ KOe

Ce comportement n'est pas usuel. En principe on s'attend à une augmentation de l'aimantation avec les quantités croissantes de fer compte tenu du fait que les moments magnétiques de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont plus élevés que celui de Co^{3+} [47] quelle que soit la température. Les

valeurs qui ne suivent pas la tendance attendue sont tous du même ordre de grandeur, voire extrêmement proches.

Ainsi, nous retiendrons que pour les faibles pourcentages de substitution de fer, les échantillons présentent une faible coercivité et celle-ci augmente avec le pourcentage de fer de manière générale. L'aimantation suit la même évolution que la coercivité à cause de l'accentuation du ferromagnétisme par la présence du fer. Les valeurs H_c , M_s qui ne suivent pas la tendance escomptée peuvent être attribuées aux erreurs dues à l'appareil de mesure, ou à l'expérimentateur, étant donné que l'étude de la variation de ces paramètres est effectuée pour des variations proches de pourcentages de fer. Les faits laissent suggérer que l'effet de la rupture de symétrie du réseau cristallin à la surface des nano cristaux de Co_3O_4 entraîne des désordres à la surface qui influence sur les paramètres magnétiques d'une manière que l'on ne peut prédire lorsque l'écart, de la variation du pourcentage de substitution des atomes de cobalt par ceux de fer est inférieur à 0,02.

4.3 Oxyde de cobalt contenant des proportions élevées de fer

La figure 4.6 compare les courbes $M(T)$ en ZFC et FC de l'échantillon S'0 avec ceux contenant des pourcentages élevés de fer S'10, S'20 et S'30. Les mesures d'aimantation ont été effectuées dans un champ de 1000 Oe. Les courbes $M(T)$ des échantillons S'2 et S'4 y ont été ajoutées de sorte à avoir une vue d'ensemble de l'évolution globale du comportement magnétique des échantillons. Les courbes des échantillons S'1 et S'3 n'y ont pas été représentées, leurs paramètres magnétiques étant assez similaires à ceux de S'2 et S'4.

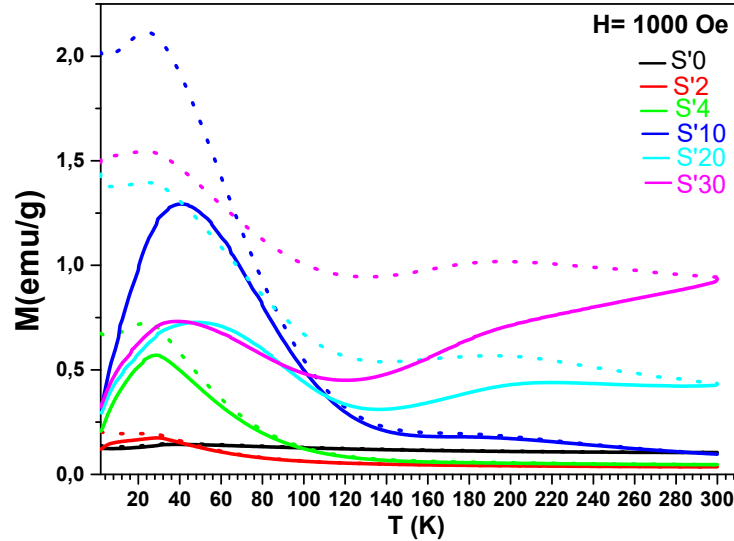


Figure 4.6: Aimantation des échantillons S'0, S'2, S'4, S'10, S'20 et S'30 en fonction de la température dans un champ statique de 1000 Oe.

La réponse antiferromagnétique au travers de l'aimantation, augmente en intensité avec l'insertion progressive du fer dans la structure de Co_3O_4 jusqu'à la limite maximale d'insertion atomique de 10 % (échantillon S'10) tel que nous le confirme la figure 4.6. Les moments magnétiques des ions fer étant plus élevés que ceux des ions cobalt Co^{3+} , la substitution progressive des atomes de cobalt par ceux de fer dans la structure spinelle de l'oxyde de cobalt engendre une augmentation de l'aimantation jusqu'à la limite d'insertion des atomes de fer dans la structure de Co_3O_4 .

L'écart entre les courbes ZFC et FC s'accroît avec l'augmentation de la substitution des atomes de fer dans la structure de l'oxyde de cobalt jusqu'au pourcentage maximal d'insertion du fer. L'augmentation de cet écart s'accompagne d'un décalage vers les hautes températures de $T_{\text{Néel}}$ pour S'10, S'20, S'30 laissant suggérer une

augmentation de l'ordre ferromagnétique à courte portée due aux atomes de surface [164].

On observe une diminution de l'aimantation autour de $T_{\text{Néel}}$ au-delà de la limite d'insertion des atomes de fer (échantillons S'20 et S'30). La diminution de l'aimantation des échantillons S'20 et S'30 comparativement à S'10 s'explique par la diminution relative du nombre d'atomes métalliques contenus dans la structure spinelle de $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ responsable de la réponse antiferromagnétique, le fer formant une deuxième phase cristalline. Cette nouvelle phase cristalline correspond d'après la DRX, à la phase de Fe_3O_4 qui est ferromagnétique.

L'apparition de la nouvelle phase Fe_3O_4 engendre une augmentation progressive de l'aimantation de 120 K à 200 K sur la courbe ZFC de l'échantillon S'20. Cette valeur de 120 K rappelle la température de Verwey de la magnétite Fe_3O_4 , température à laquelle la magnétite subit un saut d'aimantation. Cette augmentation progressive à la place d'un saut a également été obtenue par Bhowmik et al., dans cette même plage de température lorsqu'ils étudiaient les propriétés magnétiques de $(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x)_3\text{O}_4$ obtenu par différentes synthèses par voie solide [165]. Elle est quasi similaire à celle de $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x)_3\text{O}_4$ avec $x = 0,3$ au-dessus de 100 K. Le quasi plateau de l'aimantation au-dessus de 200 K indique l'existence d'un état ferromagnétique bloqué attribué à la présence de Fe_3O_4 ou de $(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x)_3\text{O}_4$. Pour l'échantillon S'30, la courbe ZFC après 120 K continue de croître, ce qui indique que la température de blocage ferromagnétique est au-dessus de la gamme de température enregistrée, laissant suggérer une différence entre les produits formés au-delà de la limite d'insertion du fer dans la structure de Co_3O_4

(échantillon S'20 et S'30). La contribution ferromagnétique induite par ces produits au-delà de 100 K s'accompagne de la séparation des courbes ZFC et FC. Cette séparation est attribuée à l'énergie d'anisotropie d'échange nécessaire pour rompre le couplage de spins antiferromagnétiques-ferromagnétiques entre $(\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ – $(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x)_3\text{O}_4$. Cette hypothèse est confortée par l'augmentation du shift entre les boucles d'hystérèse ZFC et FC des échantillons S'20 et S'30 pour lequel il y a formation de la nouvelle phase. Ce shift est matérialisé par une augmentation du champ d'anisotropie d'échange H_{EB} . La figure 4.7 montre un H_{EB} pratiquement inexistant à 100 K pour les échantillons en dessous de la limite d'insertion, qui augmente brusquement pour les échantillons au-delà de la limite d'insertion S'20 et S'30.

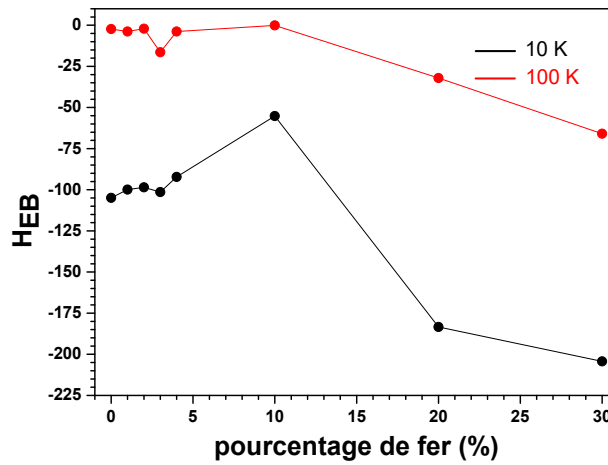


Figure 4.7: Variation du champ d'anisotropie d'échange avec le pourcentage de fer en dessous (10 K) et au-dessus (100 K) de la température de Néel.

Les figure 4.8 (a) et (b) montrent les boucles d'hystérèse en ZFC des échantillons S'0, S'10, S'20, S'30 à 10 K et à 300 K. On observe l'ouverture progressive des boucles avec l'augmentation du pourcentage de fer dans les échantillons, contribuant à l'augmentation

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

des paramètres magnétiques tel la coercivité, la magnétisation rémanente et la magnétisation au champ maximal.

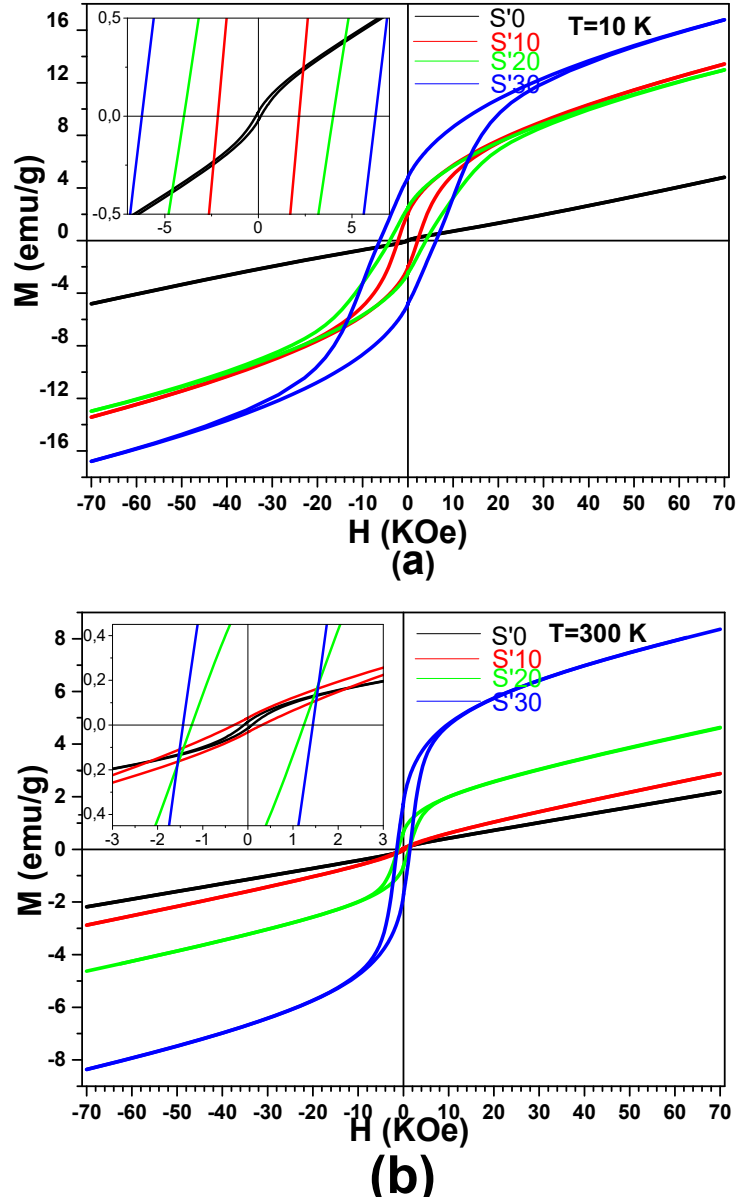


Figure 4.8: Boucles d'hystérèse des échantillons S'0, S'10, S'20 et S'30 à (a) $T = 10$ K et à (b) $T = 100$ K. Zoom à $H = 0$ Oe.

Les paramètres magnétiques provenant des boucles d'hystérèse de l'ensemble des échantillons est repris au tableau 4.3.

Tableau 4.3: Paramètres ferromagnétiques de l'ensemble des échantillons.

	Température (K)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	H_c (Oe)	H_e (Oe)
S'0	1,8	4,852	0,0256	0,005	146	-
	10	4,810	0,0218	0,005	129	104,9
	100	3,9825	0,01654	0,004	99,6	2,3
	300	2,1840	0,01334	0,006	89,070	-
S'1	1,8	7,30	0,069	0,009	292,1	-
	10	5,70	0,021	0,004	94,5	99,9
	100	4,84	0,013	0,003	77,6	3,8
	300	2,28	0,010	0,004	76,0	-
S'2	1,8	5,8	0,21	0,036	1507,2	-
	10	7,2	0,043	0,006	244,6	98,5
	100	3,18	0,006	0,002	73,6	2,1
	300	1,48	0,004	0,003	76,5	-
S'3	1,8	11,0	0,920	0,084	3362,0	-
	10	10,90	0,330	0,030	825,1	101,4
	100	5,79	0,045	0,008	316,5	16,4
	300	2,40	0,024	0,010	587,2	-
S'4	1,8	10,5	1	0,1	3670,2	-
	10	10,4	0,34	0,033	784,9	92,7
	100	5,27	0,026	0,005	168,6	3,8
	300	2,2	0,011	0,005	193,1	-
S'10	1,8	13,5	2,99	0,221	5260,6	-
	10	13,4	2,05	0,153	2168,5	55,1
	100	7,32	0,191	0,026	244,3	0,1
	300	2,88	0,032	0,011	307,9	-
S'20	1,8	12,916	3,09	0,238	6534	-
	10	12,97	2,5	0,19	4012,5	183,4
	100	8,423	1,095	0,13	2960	32,07
	300	4,620	0,6497	0,14	1243	-
S'30	1,8	16,8	5,45	0,324	7892,2	-
	10	16,8	4,8	0,286	6240,3	204,3
	100	12,62	3,17	0,251	5389,1	65,9
	300	8,36	1,76	0,211	1438,5	-

Le champ d'anisotropie d'échange reste de l'ordre 100 Oe à 10 K, aussi bien pour S'0 que pour les échantillons contenant de faibles pourcentages de fer (1-4 %). Cette valeur est similaire à celle rapportée

par Zhang et al. lorsqu'ils étudiaient des composés similaires. Il est nettement plus faible pour l'échantillon S'10, pour lequel la TEM confirme, un changement de forme des particules de la forme hexagonale à la forme de losange. Ce changement de forme serait à l'origine de la réduction de la réponse ferromagnétique due aux atomes de surface et par ricochet du champ d'anisotropie d'échange. Le champ d'anisotropie d'échange est quasi nul pour les faibles pourcentages de fer au-dessus de $T_{\text{Néel}}$ (100 K). Cependant, il re-augmente au-delà de la limite d'insertion de fer dans la structure d'oxyde de fer. Il en est de même de la coercivité qui passe de 100 Oe pour l'échantillon S'0 à 308 Oe pour l'échantillon S'10 à 300 K, puis subit un saut 1243 et 1439 Oe pour les échantillons au-delà de la limite d'insertion S'20 et S'30.

Conclusion

Les propriétés magnétiques des échantillons obtenus par la deuxième méthode de synthèse ont été étudiées. Les échantillons pris individuellement, ont des paramètres magnétiques (magnétisation au maximum d'intensité M_s , une magnétisation rémanente, un rapport M_r/M_s , la coercivité et le champ d'anisotropie d'échange) qui diminuent avec la température. Ces paramètres augmentent (à quelques exceptions près, pour les échantillons à faible pourcentage de fer) avec l'augmentation du fer dans les échantillons, induisant une augmentation progressive de la réponse ferromagnétique.

5 OBTENTION ET CARACTÉRISATION DU La_2O_3 , DU LaFeO_3 ET DU LaCoO_3

La première partie de ce chapitre portera sur les résultats de la caractérisation des carboxylates de lanthane et de l'octanoate de lanthane par FTIR et TGA, ainsi que ceux des oxydes correspondants par XRD et SEM. Dans la seconde partie du chapitre, les résultats de la caractérisation des carboxylates de cobalt-lanthane et de fer-lanthane (précurseurs) par FTIR et TGA seront présentés ainsi que ceux de leurs produits de calcination par XRD, EDX et SEM. La formule brute de chacun des précurseurs sera également établie.

5.1 Obtention et caractérisation de l'oxyde de lanthane (La_2O_3)

5.1.1 Caractérisation des carboxylates de lanthane provenant de l'huile de palmiste

5.1.1.1 Analyse FTIR

La figure 5.1 présente les spectres FTIR des échantillons La(voie 1), La(voie 2) et Laoct.

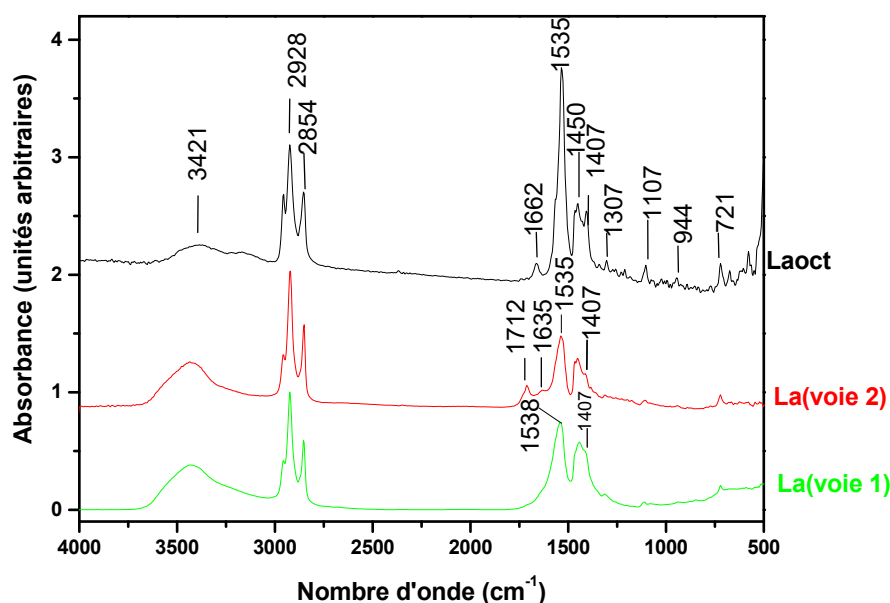


Figure 5.1: Spectre IR des précurseurs La(voie 1), La(voie 2) et Laoct.

Tous les spectres présentent deux pics intenses à 2854 et 2928 cm^{-1} , caractéristiques respectivement des vibrations d'élongations symétrique et asymétrique de la liaison C-H. Les vibrations d'élongations symétrique et asymétrique du groupement carboxylate -COO respectivement à 1407 et 1535 cm^{-1} attestent de la présence de l'octanoate dans l'échantillon Laoct et des groupements carboxylates provenant de l'huile de palmiste dans les échantillons La(voie 1) et La(voie 2). La variation entre la fréquence d'élongation symétrique et asymétrique du groupement carboxylate $\Delta\nu(\text{COOH})$ dans les échantillons Laoct, La(voie 1) et La(voie 2) respectivement égale à 128 cm^{-1} , 131 cm^{-1} et 128 cm^{-1} correspondent à une coordination bidentate chélatée ou pontée. L'épaule observée sur la bande correspondant à la vibration asymétrique pour les échantillons La(voie 1) et La(voie 2) pourrait être dû à l'existence de plusieurs carboxylates différents dans l'échantillon. Cet épaulement pourrait également suggérer l'existence

de plusieurs types de coordination des carboxylates au métal. Ce qui justifierait l'existence du pic à 1712 cm^{-1} pour l'échantillon La(voie 2) qui correspond à la vibration d'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{O}$, qui indique soit une coordination monodentate, ou, l'existence de carboxylate non coordonné.

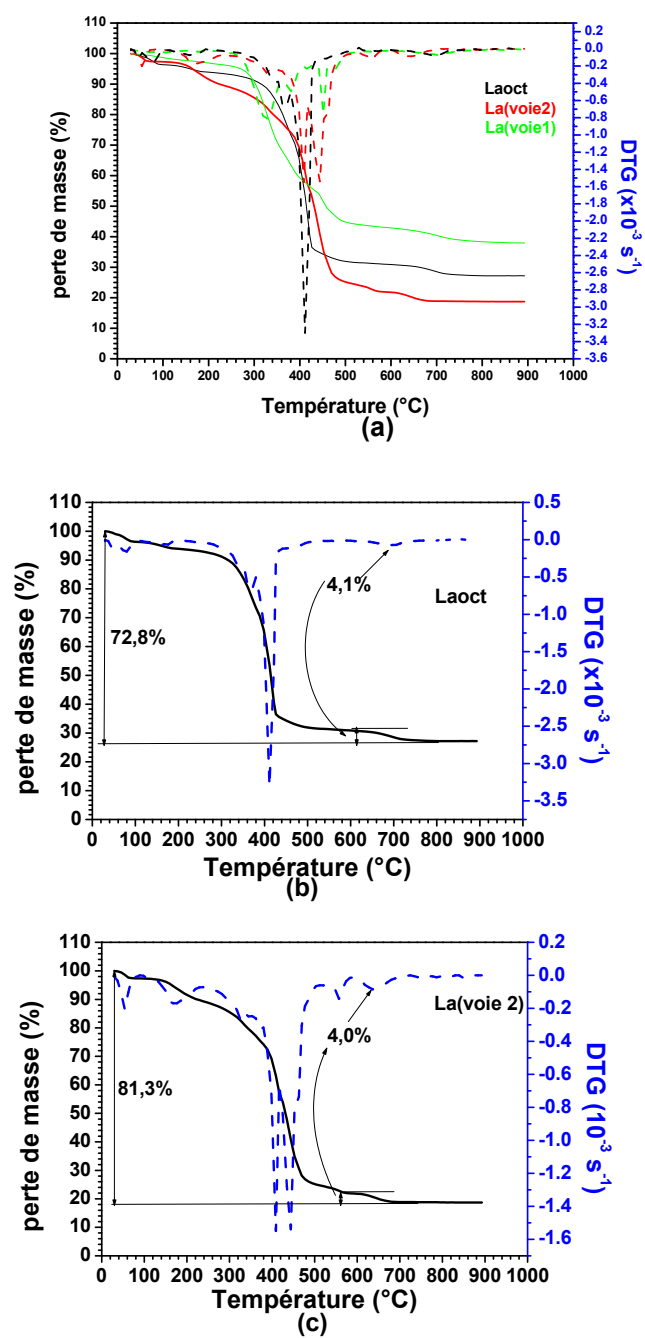
Les pics à 1450 , 1380 (peu visibles) et 721 cm^{-1} sont caractéristiques des longues chaînes linéaires d'hydrocarbures. Ils correspondent respectivement aux vibrations de cisaillement des groupes méthylènes $-\text{CH}_2$ asymétrique, symétrique et aux vibrations de rotation des groupes méthylènes $-\text{CH}_2$.

Le pic proéminent des groupements $-\text{OH}$ à 3421 cm^{-1} dans le spectre de La(voie 1) atteste de la présence des ions hydroxydes dans ce précurseur. La surprise vient de la présence de ce pic dans les échantillons La(voie 2) et Laoct. Cela ne peut s'expliquer que par la présence des molécules d'eau dans ces échantillons. La présence de la vibration de cisaillement de la molécule d'eau à 1662 cm^{-1} dans l'échantillon Laoct et à 1635 cm^{-1} dans l'échantillon La(voie 2) corrobore cette hypothèse.

5.1.1.2 Analyse TGA/DTG

La figure 5.2a compare les courbes TGA et DTG des échantillons Laoct, La(voie 2) et La(voie 1) tandis les figures 5.2(b), 2(c) et 2(d) présentent les courbes TGA et DTG individuelles de chacun de ces échantillons. Les deux courbes donnent les informations sur les pertes de masse. La courbe DTG a été choisie pour décrire le comportement thermique des échantillons.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS



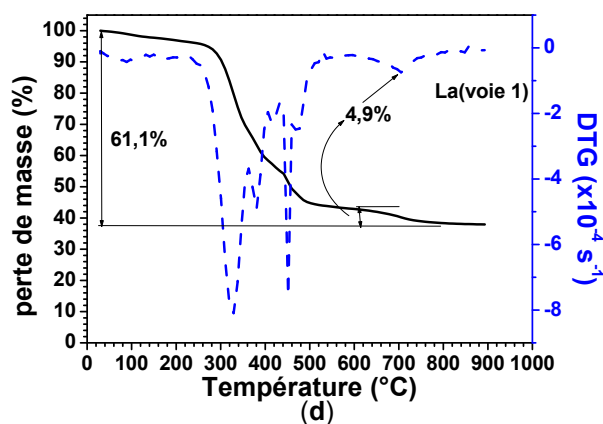


Figure 5.2: (a) Courbes TGA (en trait continu) et DTG (en trait interrompu court) des échantillons La(voie 1), La(voie 2) et Laoct ; (b) TGA et DTG de Laoct ; (c) TGA et DTG de La(voie 2) ; (d) TGA et DTG de La(voie 1).

La courbe DTG de l'échantillon Laoct présente 3 pics. On observe un seul pic majeur, ce qui montre que la décomposition s'effectue en une seule étape. On note une faible perte de masse de 3,8 % centrée à 80 °C attribuée au départ des molécules d'eau ; une forte perte de masse de 64,8 % centrée à 412 °C, attribuée au départ de la partie organique octanoate et enfin une faible perte de masse de 4,1 % centrée à 700 °C. En tenant compte du pourcentage de perte d'eau, la formule brute proposée pour le précurseur Laoct est $\text{La}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_{1,24}$. La perte de masse obtenue est de 72,8 %. Cette valeur ne s'éloigne pas beaucoup de 71,9 % attendue.

La courbe DTG de l'échantillon La(voie 2) présente 5 pics. La première perte de masse de 2,65 %, centrée à 54 °C, est attribuée à l'évaporation de l'eau et des molécules organiques volatiles provenant de l'huile de palmiste (en fait les carboxylates métalliques synthétisés étaient légèrement odorants, ceci induit la présence de molécules volatiles). Les autres pics de perte de masse centrés à 178 °C, 400 °C et

645 °C correspondent à la décomposition de la partie organique du précurseur. En supposant que la perte de masse (~2,65 %) centrée à 54 °C est uniquement due à l'eau, la formule proposée pour le précurseur La(voie 2) est $\text{La}(\text{RCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$. La perte de masse totale obtenue est de 81,3 %. Cette valeur est proche de celle attendue qui est de 80,1 %.

La courbe DTG de l'échantillon La(voie 1) présente 5 principaux pics de perte de masse. Il est stable thermiquement. On n'enregistre qu'une légère perte de ~2,2 % jusqu'à 200 °C. Il se décompose en 4 étapes à des températures centrées à 330 °C, 380 °C, 451°C et 705 °C correspondant respectivement à des pertes de masses de 51,8 %, 5,5 %, 11 % et 4.9 %. La formule brute de l'échantillon La(voie 1) a été déterminée en utilisant la courbe d'étalonnage pH-métrique de la solution (figure 3.1) de carboxylates à partir de laquelle le précurseur a été synthétisé. A partir de cette courbe, le rapport molaire entre les ions hydroxydes et des ions carboxylates est estimé à $(\frac{n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{RCOO}^-}} = \frac{6,6}{4,4})$; la formule proposée pour le précurseur La(voie 1) est donc $\text{La}(\text{RCOO})_{1,15}(\text{OH})_{1,85}$. La perte de masse totale obtenue pour l'échantillon La(voie 1) est 61,1 %. Cette valeur est comparable à celle attendue qui est de 61,5 %.

Ces courbes TGA et DTG ont permis de fixer la température de décomposition des précurseurs métallo-organiques à 800 °C.

5.1.2 Caractérisation des produits de décomposition

5.1.2.1 Analyse XRD

La figure 5.3 présente les diffractogrammes des produits issus de la calcination des échantillons Laoct, La(voie 1), La(voie 2) dans un four à moufle à 800 °C.

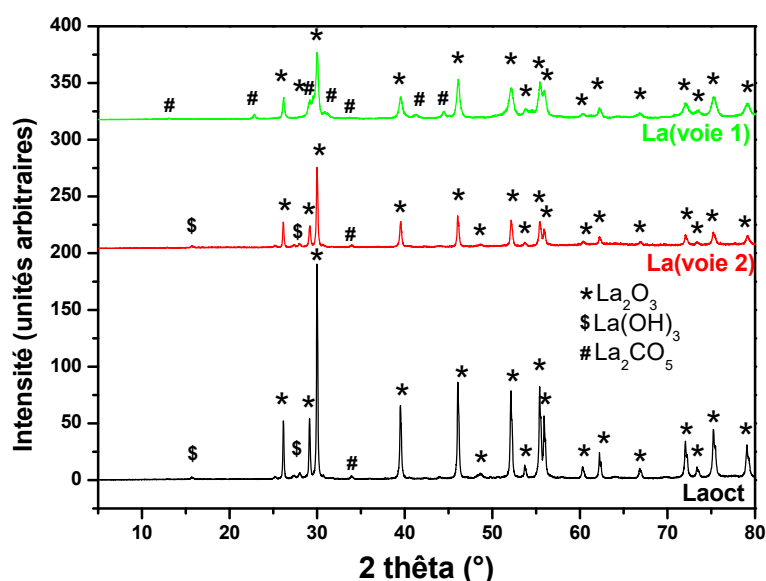


Figure 5.3: Pics de diffraction des échantillons Laoct, La(voie 2) et La(voie 1), calcinés dans un four à moufle. * La_2O_3 ; \$ $\text{La}(\text{OH})_3$; # La_2CO_5 .

Les principaux pics de diffraction des échantillons Laoct, La(voie 2) et La(voie 1) ont été parfaitement indexés à la structure hexagonale de l'oxyde de lanthane La_2O_3 . Les diffractogrammes des échantillons Laoct et La(voie 2) montrent la présence d'une phase infime d'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ et une autre, à peine perceptible, d'oxycarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

La présence de l'hydroxyde de lanthane trouve son explication dans la nature de l'oxyde de lanthane. L'oxyde de lanthane est très hygroscopique. Il est susceptible de capter, même les molécules d'eau

de l'air ambiant, pour former de l'hydroxyde de lanthane. La quantité d'hydroxyde de lanthane est proportionnelle au temps d'exposition à l'air [67,70,166,167].

Le diffractogramme de l'échantillon La(voie 1) montre des pics nettement plus perceptibles de carbonate de lanthane La_2CO_3 . Ces pics le sont nettement moins pour les échantillons Laoct et La(voie 2). Ceci semble montrer que la température de calcination a été sous-estimée. La présence d'une phase, même infime de carbonate de lanthane pose un problème de calibration de température du four utilisé. En fait l'opération de calcination avait également été effectuée dans les mêmes conditions dans le four tubulaire cylindrique de l'université de Yaoundé I au Cameroun. L'analyse du produit de calcination Laoct avait confirmé l'obtention d'une phase unique d'oxyde de Lanthane. Les figure 5.4a et b présentent, respectivement, les diffractogrammes des composés Laoct et La(voie 1) calcinés dans le four tubulaire et dans le four à moufle.

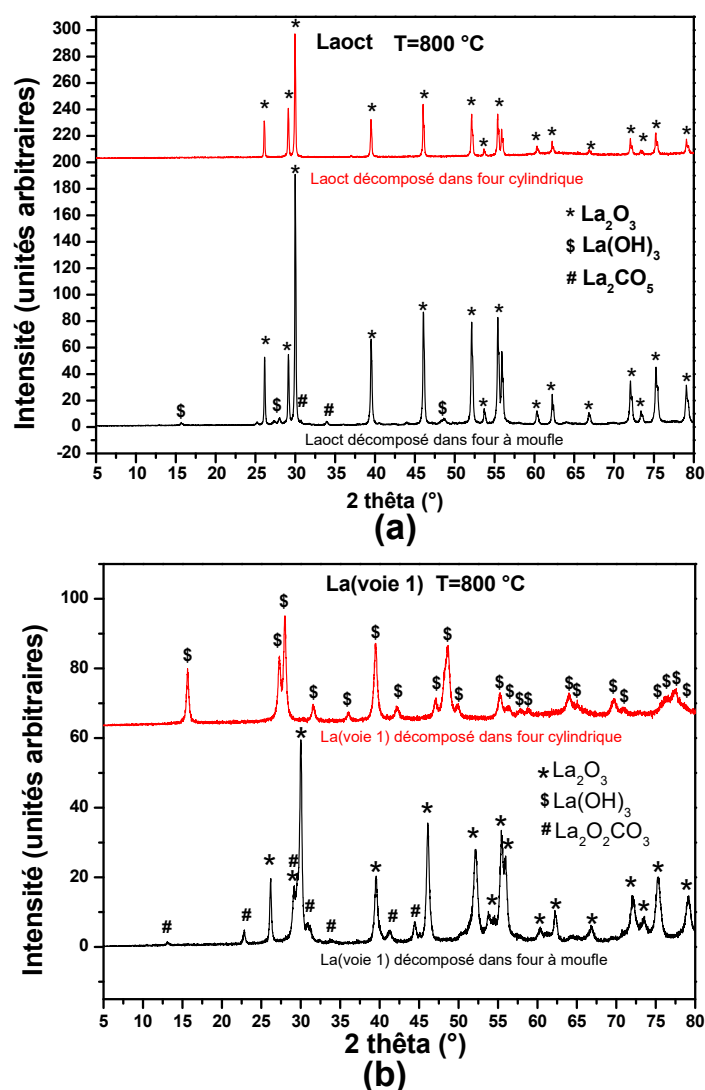


Figure 5.4: Diffractogrammes de l'échantillon (a) Laoct et (b) La(voie 1) décomposé thermiquement dans un four à moufle et dans un four circulaire.

L'échantillon La(voie 1) avait conduit après calcination dans le four cylindrique à une phase unique de $\text{La}(\text{OH})_3$, sans aucune phase de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. La déduction suivant laquelle, l'oxyde de lanthane obtenu avait été sur-exposé à l'air avait été faite. Une calibration de la température des fours utilisés à l'Université Catholique de Louvain a

été effectuée à l'aide de thermocouple (Voir annexe 2). Elle a révélé que la température de 800 °C à laquelle les échantillons ont été décomposés est correcte. Cela induit que la température qu'indique le four tubulaire de l'Université de Yaoundé I est au-dessus de celle réelle et que la température de décomposition des précurseurs devrait être au-dessus de 800 °C.

La taille moyenne des particules de l'oxyde de lanthane obtenue par les différentes voies de synthèse a été déterminée par la formule de Debye-Scherrer, en utilisant le pic de plus grande intensité. Les tailles des particules de La_2O_3 provenant respectivement de l'échantillon Laoct et La(voie 2) sont 38,1 nm et 31,73 nm. Le pic de plus grande intensité de l'échantillon La(voie 1) correspondant à la phase cristalline de La_2O_3 coïncide avec celui de la phase d'oxycarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. De ce fait, il n'a pas été possible de déterminer sa taille. Cependant, en utilisant l'équation de Debye-Scherer sur le diffractogramme de la figure 5.4(b), la taille des particules $\text{La}(\text{OH})_3$, obtenu par calcination dans le four cylindrique (Yaoundé, Cameroun) et censée provenir de cet oxyde est estimée à 19,85 nm.

D'après l'analyse thermogravimétrique, les échantillons Laoct, La(voie 2) et La(voie 1) transitent tous, lors de leur décomposition, par un dernier composé intermédiaire qui subit pratiquement la même perte de masse ($\sim 4-5\%$). La nature de ce composé intermédiaire a été déterminée pour l'échantillon La(voie 1). Pour ce faire, l'échantillon La(voie 1) a été décomposé au four cylindrique à 500 °C pendant 1 heure. Le produit de décomposition a été analysé par DRX et les diffractogrammes obtenus sont présentés à la figure 5.5.

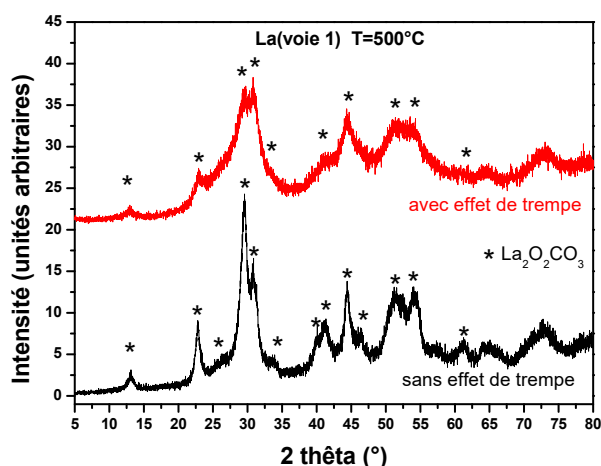


Figure 5.5: Diffractogramme de La(voie 1) calciné à 500 °C dans le four cylindrique ; (en couleur noire) : échantillon obtenu après refroidissement complet du four; (en couleur rouge): échantillon retiré lorsque le four avait une température de 200 °C.

Les diffractogrammes obtenus correspondent à une phase unique d'oxycarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. On observe un élargissement des pics de diffraction pour l'échantillon prélevé avant le refroidissement complet (courbe en rouge) du four. Cet élargissement correspond à une diminution de la taille des cristallites.

Ce résultat explicite les transitions des composés lors de la décomposition. Tous les précurseurs semblent se décomposer pour former du $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Ce dernier perd du CO_2 pour former le La_2O_3 [61,65,68], qui est susceptible de capter les molécules d'eau pour former $\text{La}(\text{OH})_3$ [60]. Ces différentes transitions sont documentées dans la littérature.

5.1.2.2 Images SEM des produits de décomposition thermique

La figure 5.6 montre les images SEM des échantillons Laoct, La(voie 2) et La(voie 1).

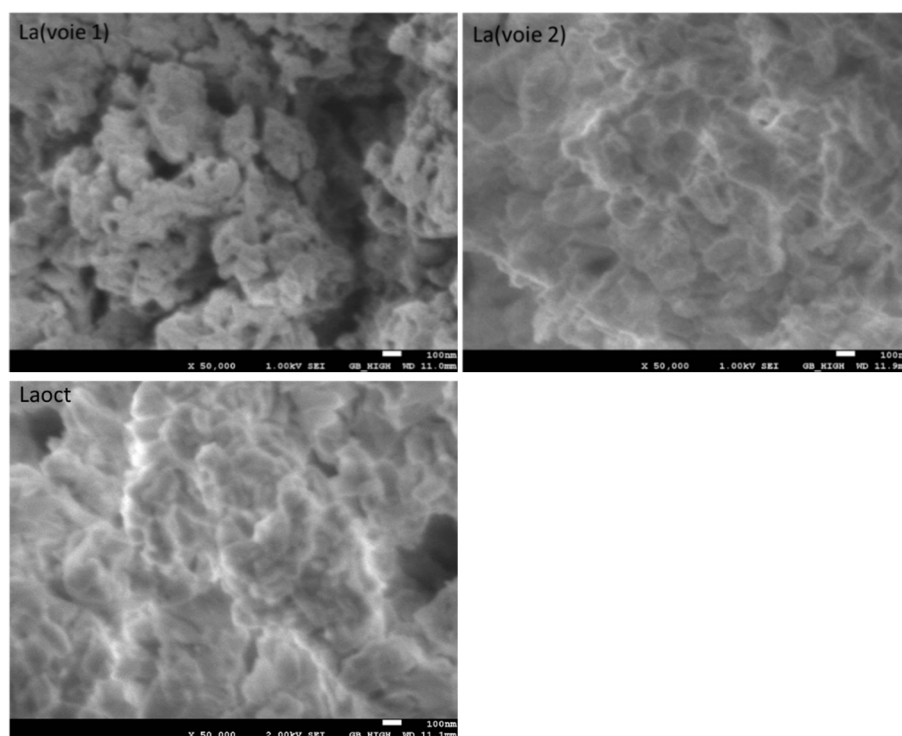


Figure 5.6: Image SEM des précurseurs La(oct), La(voie1) et La(voie2) calciné à 800 °C.

Les poudres des échantillons La(voie 2) et Laoct sont très fines tandis que l'on ressent la présence des grumeaux durs dans celui des échantillons La(voie 1). Les images SEM montrent que la poudre blanche de La(voie 1) s'agglomère en laissant des pores. Les poudres des échantillons La(voie 2) et Laoct semblent brillantes, fines, compactes et non poreuses. Cette même impression de brillance certainement due à un effet de charge se dégage des images SEM de La_2O_3 obtenu par Masoud et al. [67], Maheshwaran et al. [39], Saravari et Jehali [166] et Somaye [66].

De ce qui précède, il est possible d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de lanthane La_2O_3 , de la poudre ultra fine d'oxycarbonate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et de l'hydroxyde de lanthane en utilisant les

octanoates et les carboxylates extraits de l'huile de palmiste. Le précurseur obtenu par la synthèse par la voie 2 est celui dont la structure se rapproche le plus de l'octanoate de lanthane. Les pertes de masse lors de l'opération de calcination sont plus importantes dans le précurseur obtenu par la synthèse par la voie 2 que pour l'octanoate de lanthane, puisque les carboxylates d'origine naturelle ont une masse molaire moyenne plus importante que pour l'octanoate. Les températures de formation à laquelle les composés susceptibles d'être obtenus La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sont similaires pour tous les échantillons synthétisés.

5.2 Obtention et caractérisation de LaCoO_3 et LaFeO_3

5.2.1 Caractérisation des carboxylates de cobalt-lanthane et de fer-lanthane

5.2.1.1 Aspect physique

Le carboxylate de fer-lanthane obtenu par synthèse par la voie 1 et par la voie 2 est de couleur rouille (jaune très foncé). Le carboxylate de cobalt-lanthane obtenu par la voie 1 est bleu clair. Le carboxylate de cobalt-lanthane obtenu par la voie 2 présente la particularité d'être d'un rose clair qui dévient vert en séchant. La figure 5.7 présente l'échantillon de carboxylate de cobalt-lanthane 1 jour et 3 jours après la synthèse.



Figure 5.7: Couleur du précipité obtenu (rose) 1 jour après synthèse, (vert) 3 jours après synthèse.

Ce changement de coloration doit être dû à l'évaporation de l'eau contenue dans la sphère de coordination du complexe que forment les métaux avec les ligands carboxylates.

5.2.1.2 Analyse FTIR

La figure 5.8 présente les spectres FTIR des carboxylates de cobalt-lanthane et de fer-lanthane.

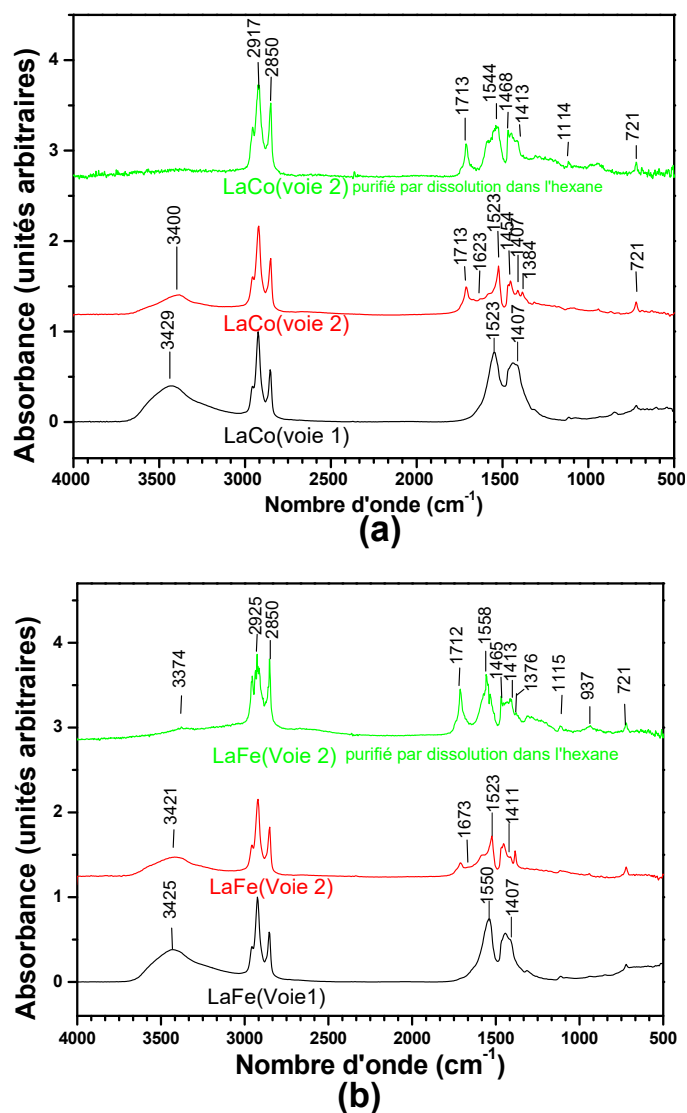


Figure 5.8: Spectres FTIR des carboxylates de (a) LaCo et (b) LaFe obtenus par synthèse par la voie 1 (en noir), la voie 2 (en rouge) et la voie 2 purifiée à l'hexane (en vert).

Tout comme dans les précurseurs précédents, on observe la présence des pics caractéristiques de l'élongation symétrique et asymétrique de la liaison $-\text{CH}$ respectivement à 2850 et 2917 - 2925 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des

carboxylates à $1413 - 1409 \text{ cm}^{-1}$ et $1558 - 1523 \text{ cm}^{-1}$ confirment la présence des carboxylates dans les précurseurs. Les variations entre la fréquence de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement carboxylate $\Delta\nu(\text{COO})$ des échantillons LaCo(voie 1), LaCo(voie 2), LaFe(voie 1) et LaFe(voie 2) respectivement égales à 112, 131, 116 et 143 cm^{-1}) correspondent à une coordination bidentate pontée ou chelatée.

On retrouve les vibrations de cisaillement symétrique et asymétrique des groupements méthylènes $-\text{CH}_2$ respectivement à $1376 - 1384 \text{ cm}^{-1}$ et $1465 - 1468 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que leur vibration de rotation à 721 cm^{-1} . On note la présence du pic à 1713 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la double liaison CO laisse suggérer la présence des carboxylates non coordonnés. Le pic proéminent des groupements hydroxydes apparaît à $3425 - 3429 \text{ cm}^{-1}$ pour les échantillons obtenus par la voie 1. Ceci est compréhensible étant donné qu'il a été montré qu'ils sont synthétisés avec une solution contenant à la fois les ions hydroxydes et les ions carboxylates. Cependant, tout comme avec l'échantillon La(voie 2), on observe la présence du pic correspondant aux groupements hydroxydes, pour les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2, où les ions hydroxydes ont été neutralisés par de l'acide nitrique avant la réaction avec les métaux. Ce pic provient de la vibration de molécules d'eau. Bien que cette hypothèse soit corroborée par l'apparition dans ces spectres, de la vibration de cisaillement des molécules d'eau $\sim 1630 - 1660 \text{ cm}^{-1}$, nous avons essayé de les éliminer de nos composés.

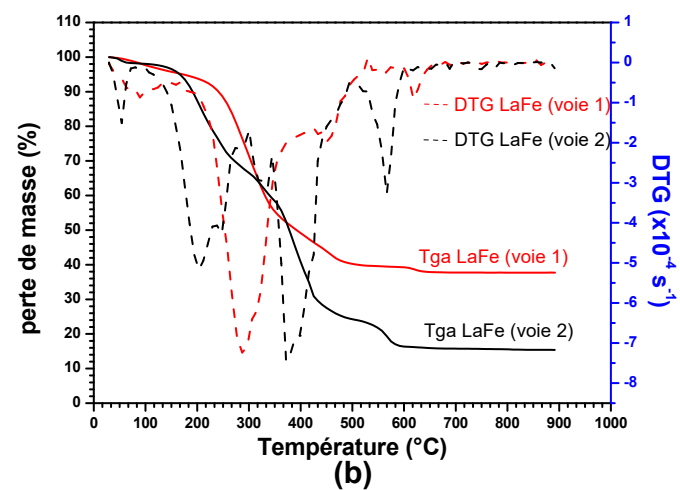
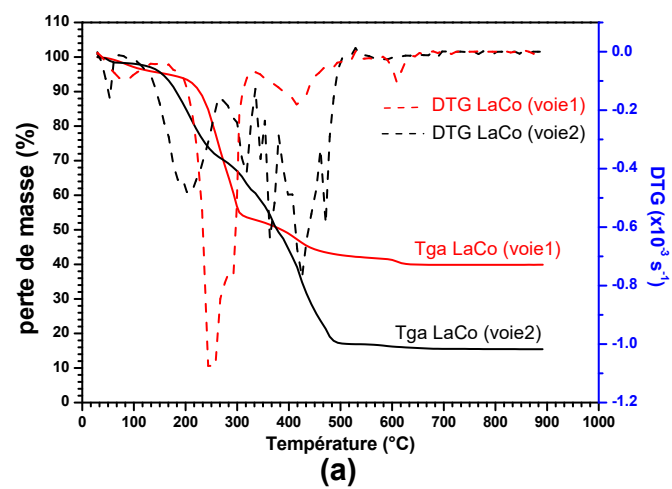
Tous les échantillons obtenus par synthèse par la voie 2 sont partiellement solubles dans l'éthanol et l'hexane à froid. Ils sont par

contre, complètement solubles dans l'hexane à chaud. Afin d'éliminer la présence des molécules d'eau, les précurseurs obtenus par synthèse par la voie 2 ont été solubilisés dans l'hexane à chaud. Une partie du surnageant est prélevée avant solidification et analysée par FTIR. Les courbes obtenues de ladite analyse sont représentées en couleur verte. Elle révèle la quasi-disparition du pic dû aux ions hydroxydes.

5.2.1.3 Analyse TGA/DTG

Les figures 5.9 (a) et 5.8(b) comparent le comportement thermique (TGA/DTG) des carboxylates de cobalt-lanthane et fer-lanthane obtenus par synthèse par la voie 1 et par la voie 2. Les figures 5.8(a1 et a2), 5.8(b1 et b2) reprennent, respectivement, les courbes TGA/DTG des échantillons LaCo(voie 1 et voie 2), LaFe(voie 1 et voie 2).

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS



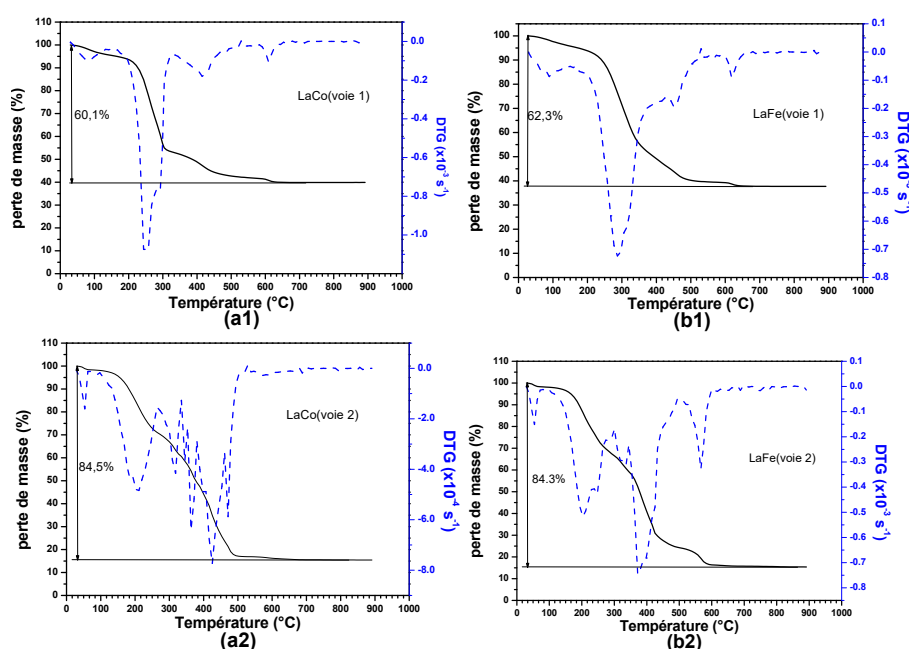


Figure 5.9: Thermogrammes de l'échantillon (a) LaCo(voie 1) et LaCo(voie 2) ; (a1) LaCo(voie 1) ; (a2) LaCo(voie 2) ; (b) LaFe (voie1) et LaFe(voie 2) ; (b1) LaFe(voie 1) ; (b2) LaFe(voie 2) ; courbes TGA en trait continu et courbes DTG en trait interrompu.

Les courbes DTG de LaCo(voie 1) / LaFe(voie 1) présentent chacune 4 pics de perte de masse respectivement à 88,9 °C (5,3 %) / 89 °C (5,5 %) ; 258 °C (40,41 %) / 287 °C (39 %) ; 415 °C (10,2 %) / 452 °C (15,08 %) et à 538,3 °C (3,71 %) / 618 °C (2,62 %). Les pertes de masse totales pour les composés LaCo(voie 1) /LaFe(voie 1) sont, respectivement, 60,1 % et 62,3 %. Les formules brutes de ces composés ont été proposées en se référant aux hypothèses précédentes, concernant tous les précurseurs obtenus par synthèse par la voie 1. A savoir que la structure des précurseurs dépend de la composition de la solution de carboxylates à partir de laquelle ils ont été synthétisés ($\frac{n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{RCOO}^-}} = \frac{6,6}{4,1}$) (confère courbes de dosage des carboxylates, chapitre 3, figure 1). Les formules brutes

proposées pour l'échantillon LaCo(voie 1) et LaFe(voie 1) sont $\text{LaCo(RCOO)}_{1.9}(\text{OH})_{3.1}$ et $\text{LaFe(RCOO)}_{2.3}(\text{OH})_{3.7}$. La perte de masse théorique pour le composé $\text{LaCo(RCOO)}_{1.9}(\text{OH})_{3.1}$ est 63,4 % tandis que celle attendue est de 60,1 %. La perte de masse théorique pour le composé $\text{LaFe(RCOO)}_{2.3}(\text{OH})_{3.7}$ est de 68,2 % tandis que celle obtenue est de 62,3 %. Ces pertes de masses obtenues diffèrent très peu de celles attendues.

Les courbes DTG de LaCo(voie 2) / LaFe(voie 2) présentent de nombreux pics de perte de masse. Cela est dû à la nature hétéroclite des carboxylates d'origine naturelle. Les principaux pics de perte de masse pour les échantillons LaCo(voie 2) sont localisés à 53 °C (1,3 %) ; 211 °C (25,3 %) ; 426 °C (46,7 %) et 688 °C (1,46 %). Les principaux pics de perte de masse de l'échantillon LaFe(voie 2) sont localisés à 54,13 °C (1,72 %) ; 203 °C (27,3 %) ; 247 °C (15.3 %) ; 336 °C (30,9 %) et 566 °C (9,01 %).

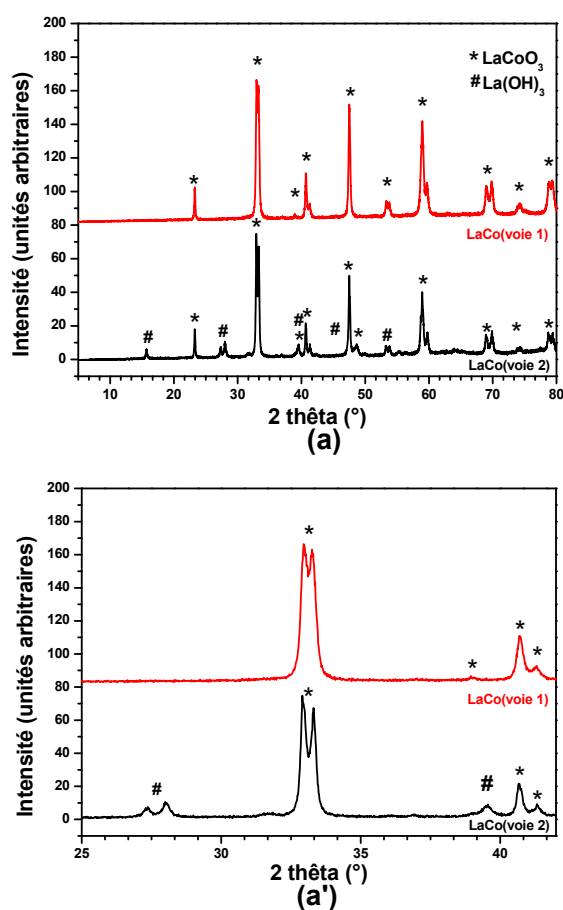
Afin de déterminer la formule brute des précurseurs métallo-organiques, les hypothèses suivant laquelle, il n'y a que les carboxylates liés à nos métaux et que, les premières pertes de masse du précurseur LaCo(voie 2) et du précurseur LaFe(voie 2) aux pics de température 53 °C et 54 °C respectivement, sont dues à l'eau d'évaporation ont été émises. La formule brute correspondant au précurseur LaCo(voie 2) est $\text{LaCo(RCOO)}_5(\text{H}_2\text{O})_{1.4}$. Cette formulation correspond à une perte de masse attendue de 81,3 %, celle expérimentalement obtenue étant de 84,5 %. La formule brute correspondant au précurseur LaFe(voie 2) est $\text{LaFe(RCOO)}_6(\text{H}_2\text{O})_{1.4}$. Cette formulation correspond à une perte de masse attendue de 84,2 %, celle expérimentalement obtenue étant de 84,3 %.

Les faibles différences entre les pertes de masse théorique et celles expérimentalement obtenues rendent les formules brutes des composés proposés plausibles. On observe également que la masse des précurseurs métallo-organiques ne varie plus après 750 °C. Leur température de décomposition thermique a été fixée à 800 °C, pendant 1 h.

5.2.2 Caractérisation des oxydes LaCoO_3 et LaFeO_3

5.2.2.1 Analyse XRD

La figure 5.10 présente les diffractogrammes des produits issus de la décomposition des précurseurs métallo-organiques.



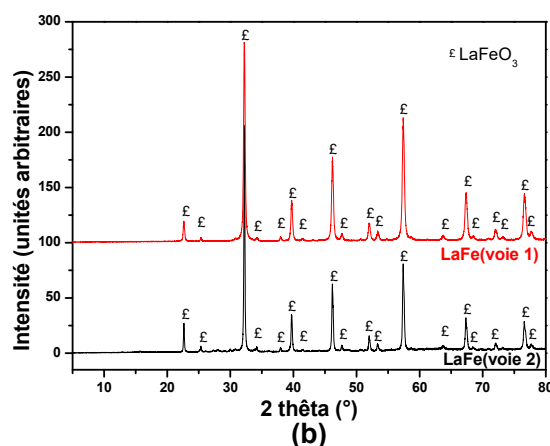


Figure 5.10: Diffractogrammes des produits de décomposition thermique des échantillons (a) LaCo(voie 1) et LaCo(voie 2) ; (a') LaCo(voie 1) et LaCo(voie 2) (zoom autour du plus grand pic) et (b) LaFe(voie 1) et LaFe(voie 2).

Les pics de diffraction des produits de décomposition de l'échantillon LaFe(voie 1) et de l'échantillon LaFe(voie 2) correspondent à l'obtention d'une phase cristalline unique de LaFeO_3 . La maille cristallise dans une structure orthorhombique, de groupe d'espace $R3c$. La taille des cristallites de LaFeO_3 a été déterminée en appliquant l'équation de Debye-Scherrer au pic de plus grande intensité. Les particules de LaFeO_3 provenant de l'échantillon LaFe(voie 1) ont une taille de 21,50 nm tandis que celles provenant de l'échantillon LaFe(voie 2) ont une taille de 33,63 nm.

Le produit de décomposition de l'échantillon LaCo(voie 1) correspond à l'obtention d'une phase unique de LaCoO_3 . La division du pic de plus grande intensité en deux indique une évolution vers une phase cristalline de structure rhomboédrique [90]. Cette division est plus accentuée pour l'échantillon LaCo(voie 2). Cependant pour cet échantillon on perçoit la présence, certes faible, mais nettement plus perceptible, de La(OH)_3 .

5.2.2.2 Analyse EDX

Le tableau 5.1 donne le résultat de l'analyse EDX des rapports métalliques La/Co et La/Fe obtenus par synthèse par la voie 1 et par la voie 2.

Tableau 5.1: Résultats EDX des rapports métalliques La/Co et La/Fe.

	Synthèse par voie 1	Synthèse par voie 2
$\frac{\text{La}}{\text{Co}}$	1,05	1,42
$\frac{\text{La}}{\text{Fe}}$	1,05	1,08

L'analyse EDX estime le rapport atomique à $\frac{\text{La}}{\text{Fe}} = 1,05$ pour LaFe(voie 1) et $\frac{\text{La}}{\text{Fe}} = 1,08$ pour LaFe(voie 2). Les valeurs de ce rapport métallique proche 1, corroborent les résultats DRX, qui indiquent l'obtention d'une phase unique de LaFeO_3 .

De même, l'analyse EDX estime le rapport métallique $\frac{\text{La}}{\text{Co}} = 1,05$ pour LaCo(voie 1) et $\frac{\text{La}}{\text{Co}} = 1,42$ pour LaCo(voie 2). Le rapport métallique de l'échantillon LaCo(voie 2) très excédentaire par rapport à 1, justifie l'observation de la seconde phase cristalline en DRX, contenant du lanthane uniquement.

D'après Hjalmarsson et al., la présence de la phase en faible proportion de $\text{La}(\text{OH})_3$ en plus de celle majoritaire LaCoO_3 peut se justifier par l'impossibilité pratique de mesurer exactement le ratio $\text{La}/\text{Co} = 1$ [25]. Malgré ces dires, ils parviennent à obtenir des structures cristallines pérovskites d'une seule phase par la méthode de combustion nitrate-glycine. La justification la plus plausible serait que l'obtention

d'une phase unique de LaCoO_3 dépendrait de la méthode de synthèse. Dans le cas de la méthode co-précipitation, son obtention semble dépendre de la nature de l'agent précipitant ou des métaux cibles choisis. Natile et al. rapportent les travaux de synthèse du LaCoO_3 par la méthode de co-précipitation [168]. Le composé cible, LaCoO_3 , est obtenu par calcination d'un précurseur issu de la réaction entre les métaux cibles lanthane et cobalt et une solution d'hydroxyde de sodium. Ils obtiennent tout comme dans ce travail, du LaCoO_3 et une faible phase du $\text{La}(\text{OH})_3$.

5.2.2.3 Analyse SEM

Les échantillons de LaCo (voie 1) et LaCo (voie 2) ont une couleur noire. Par contre, l'échantillon de LaFe (voie 1) est rouge sombre tandis que LaFe (voie 2) est jaune sombre. La figure 5.11 montre une image de l'aspect physique des échantillons LaFe (voie 1) et LaFe (voie 2).

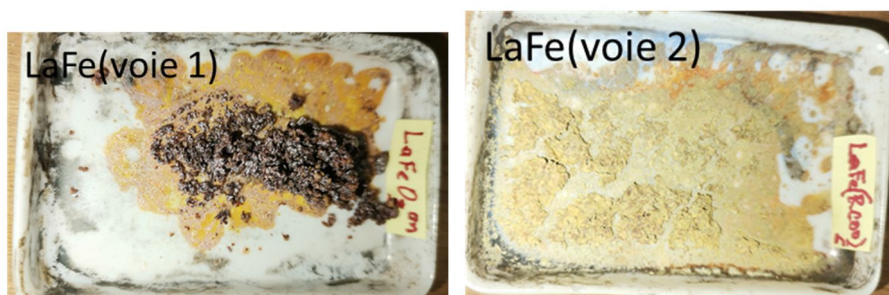


Figure 5.11: Aspect physique des échantillons LaFe (voie 1) et LaFe (voie 2).

La figure 5.12 montre les images SEM des échantillons LaCo (voie 1 et 2) et LaFe (voie 1 et 2).

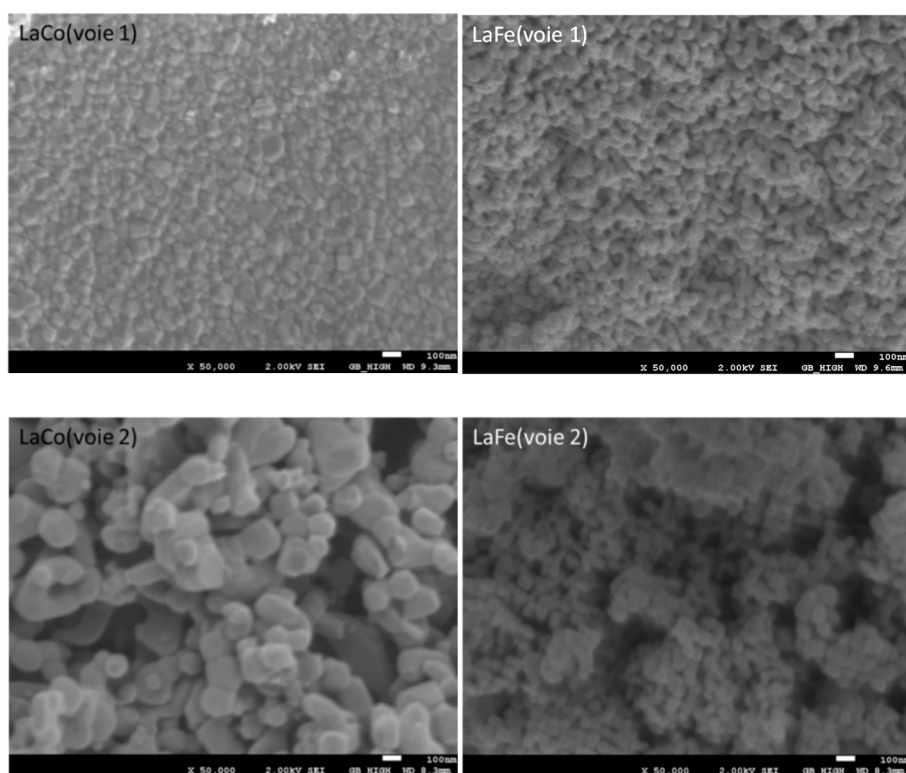


Figure 5.12: Image SEM des produits de calcination de LaFe(voie 1) et LaFe(voie 2).

Les images SEM montrent que les échantillons obtenus par synthèse par la voie 1 LaCo et LaFe(voie 1) sont fortement agglomérés. Les agglomérats sont formés de fines particules homogènes. Les particules des échantillons obtenus par la synthèse par la voie 2, LaCo et LaFe(voie 2) sont planes, polydisperses et poreuses. La taille des particules de LaCo(voie 2) semble plus grande que celle de LaFe(voie 2). Ces derniers sont nettement plus homogènes en distribution de taille. Ces images sont similaires à ceux obtenus par Zhu Junwu et al. [169], Pourya Mehdizadeh et al.[170] et Jasmine Thomas et al.[90]. Pourya Mehdizadeh et al., en particulier, travaillent sur la synthèse verte du LaFeO_3 . Ils décomposent les précurseurs à différentes températures

(900 °C et 1000 °C) tout en faisant varier le rapport métallique La/Fe lors de la synthèse. Les images des composés obtenus correspondent assez bien à celles obtenues dans ce travail.

Conclusion

En tenant compte de tous les résultats obtenus dans ce chapitre, on peut conclure qu'il est possible d'obtenir les nanoparticules de La_2O_3 par la méthode de co-précipitation en utilisant des agents précipitants d'origine naturelle (carboxylates de l'huile de palmiste) ou des agents précipitants d'origine synthétique (octanoates). L'oxyde escompté a été obtenu à des températures similaires (autour de 800 °C). Les ligands d'origine naturelle peuvent donc remplacer ceux d'origine synthétique de structure similaire. On note des traces d'oxycarbonates de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ dans les spectres XRD des produits de décomposition des échantillons décomposés dans le four à moufle. La synthèse de l'oxyde de lanthane La_2O_3 requiert donc un environnement riche en air. Les matériaux de structure pérovskite ont également été obtenus en utilisant le carboxylate d'origine naturelle (carboxylate de l'huile de palmiste). Les échantillons LaCo(voie 1), LaFe(voie 1), LaFe(voie 2) conduisent à l'obtention des oxydes escomptés LaCoO_3 , LaFeO_3 . La solution de carboxylate obtenue par la voie 2 ne semble pas être appropriée à l'obtention d'une phase de LaCoO_3 unique, il se forme en plus, une phase de $\text{La}(\text{OH})_3$. La synthèse d'une phase unique de LaCoO_3 par la voie 2 semble requérir une surestimation progressive de la quantité de cobalt initiale, par rapport à celle du lanthane, lors de l'opération de synthèse, de manière similaire aux travaux de Pourya Mehdizadeh sur la synthèse de LaFeO_3 .

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif général de ce travail consistait à synthétiser les oxydes métalliques en utilisant une source de ligand O-donneur d'origine végétale. Le ligand O-donneur, essentiellement composé de carboxylates, provenant de l'huile de palmiste a été utilisée pour la synthèse des oxydes simples et mixtes de métaux à structure spinelle ($(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$), hexagonale (La_2O_3) et pérovskite (LaCoO_3 , LaFeO_3), par la méthode de co-précipitation. L'huile a tout d'abord été extraite des amandes de palmistes, puis utilisée pour la synthèse des carboxylates. Ces derniers ont réagi avec les métaux cibles pour former des carboxylates métalliques qui ont été thermiquement décomposés pour donner les oxydes correspondants.

La synthèse des carboxylates a été effectuée par la réaction de saponification, dans un dispositif à reflux, entre l'hydroxyde de potassium et l'huile extraite. Les analyses pH-métriques de la solution obtenue ont montré que, quel que soit le temps de saponification, il reste toujours des ions hydroxydes en solution. Ce résultat a conduit à l'élaboration de deux méthodes de synthèse, l'une consistant à faire réagir la solution issue de la réaction de saponification tel quel, avec les métaux cibles (1^{ère} méthode de synthèse), et l'autre, consistant à neutraliser au préalable les ions hydroxydes issus de la réaction de saponification avant réaction avec les métaux cibles (2^{ème} méthode de synthèse) pour former les carboxylates métalliques (précurseurs).

L'analyse chromatographique en phase gazeuse des précurseurs et de l'huile, a confirmé la présence des carboxylates dans les précurseurs dans les proportions similaires à celles contenues dans

l'huile. La présence des ions hydroxydes dans tous les précurseurs obtenus par la 1^{ère} méthode de synthèse a été confirmée et leur absence dans les précurseurs issus de la 2^{ème} méthode de synthèse également grâce à l'analyse FTIR, conformément aux attentes. La présence des métaux dans les précurseurs dans les proportions utilisées lors de la synthèse a été confirmée par l'analyse ICP. L'analyse thermogravimétrique a montré que la température de décomposition thermique des précurseurs est proportionnelle à la proportion de carboxylates contenue dans les précurseurs. Ainsi, les précurseurs d'oxyde simple et mixte de fer cobalt obtenus par la 1^{ère} méthode de synthèse sont décomposés à 400 °C et ceux obtenus par la 2^{ème} méthode de synthèse sont décomposés à 600 °C. Les précurseurs de La_2O_3 , LaFeO_3 et LaCoO_3 sont par contre décomposés à une température plus élevée (800 °C) à cause de leur transition, lors de la décomposition thermique, par une phase d'oxycarbonate de lanthane La_2CO_5 très stable thermiquement.

L'analyse DRX et ToF-SIMS des produits de décomposition des carboxylates de cobalt-fer, montre que l'on obtient une phase unique de Co_3O_4 dans lequel on peut progressivement substituer jusqu'à 20% des atomes de cobalt par ceux de fer par la 1^{ère} méthode de synthèse et jusqu'à 10% par la 2^{ème} méthode de synthèse, pour avoir le $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$, tout en maintenant la structure spinelle de départ. Au-delà, il se forme un composite $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Tandis que l'analyse Raman confirme la structure obtenue, la comparaison des pourcentages métalliques par ICP et XPS a indiqué que les atomes de fer qui substituent ceux du cobalt, ont plus tendance à se fixer à la surface des oxydes mixtes de cobalt fer obtenus par la seconde méthode

de synthèse. De plus l'analyse TEM montre que la forme de leur particule change avec le pourcentage de fer. Ils ont une forme hexagonale pour les $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$, $x = 0-0,1$, et une forme de losange à $x = 0,2$. Les analyses magnétiques montrent que les oxydes mixtes de $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$, avec $x = 0-0,04$ obtenus par la 2^{ème} méthode de synthèse sont antiferromagnétiques avec une faible contribution ferromagnétique due à la rupture de symétrie à la surface du matériau. Un champ d'anisotropie d'échange se crée suite à l'interaction à l'interface de ces deux phases. La réponse ferromagnétique augmente progressivement pour les échantillons contenant 10, 20 et 30% de fer, rendant le champ d'anisotropie d'échange perceptible à la température de 100 K pour les deux derniers échantillons.

Le La_2O_3 obtenu par la 2^{ème} méthode de synthèse et celui obtenu par réaction entre les ions lanthane et octanoate se présentent sous l'aspect d'une poudre fine, compacte et non poreuse contrairement à celui obtenu par la 1^{ère} méthode de synthèse. Contrairement au LaFeO_3 qui est obtenu à la fois par la 1^{ère} et 2^{ème} méthode de synthèse et le LaCoO_3 qui est obtenu par la 1^{ère} méthode de synthèse, il s'est révélé impossible d'obtenir une phase unique de LaCoO_3 par la 2^{ème} méthode de synthèse.

Les structures cristallines différentes des oxydes des métaux cibles obtenus (spinel, hexagonale et pérovskite) laissent présager qu'on peut utiliser cette nouvelle source de ligand pour la synthèse de la plupart des oxydes métalliques. De plus, tous les précurseurs métalloorganiques obtenus par la 2^{ème} méthode de synthèse ont des propriétés similaires à celle de l'huile utilisée. Ils fondent tous à des températures extrêmement basses (50 °C), ils sont totalement solubles

dans l'hexane à chaud, partiellement soluble dans l'éthanol. Cette propriété peut leur permettre d'être mis en forme sur une surface, et une décomposition thermique conduirait à l'obtention d'une couche mince d'oxyde et d'oxyde mixte métallique désiré.

L'un des objectifs de départ de ce travail était d'explorer la possibilité d'appliquer la réactivité des carboxylates provenant de l'huile de palmiste à la synthèse des oxysulfures de lanthane par décomposition thermique d'un précurseur obtenu via la réaction entre les ions lanthane et un mélange des ligands O-donneur et S- donneur. Les ligands choisis étaient, respectivement, les carboxylates d'origine végétale et le diethyldithiocarbamate de sodium trihydraté. Durant le travail, un problème relatif à la compétition entre le ligand O-donneur et le ligand S-donneur vis à vis du métal lanthane a été rencontré. Ce problème peut être lié au fait que le ligand O-donneur a souvent une tendance plus accentuée à se fixer au métal lanthane lorsque les deux ligands sont mis en commun à cause de la forte électronégativité de l'oxygène qui est de 3,44 contre 2,58 pour le soufre, selon l'échelle de Pauling. Un autre problème rencontré était lié à la faible réactivité entre le ligand S-donneur et le lanthane. Ceci peut être lié au fait que les lanthanides, en général, ont une tendance à réagir faiblement ou à ne pas réagir avec les autres éléments. Les conditions expérimentales spéciales doivent donc être trouvées pour accentuer la réaction entre le lanthane et le ligand S-donneur.

Cependant, certains travaux qui ont été effectués sur ce système telles que la synthèse des précurseurs, leur décomposition thermique et leur caractérisation, sont résumés ci-dessous.

En ce qui concerne la synthèse des précurseurs, différentes proportions molaires du métal lanthane, du ligand O-donneur (carboxylates provenant de l'huile de palmiste), du ligand S-donneur (diéthylthiocarbamate) ont été utilisées : $2 \text{ La} + 1 \text{ O-donneur ligand} + 2 \text{ S-donneur ligand}$, $2 \text{ La} + 2 \text{ O-donneur ligand} + 1 \text{ S-donneur ligand}$ et $1 \text{ La} + 3 \text{ S-donneur ligand}$. Les réactions ont été effectuées dans l'eau et dans l'éthanol, sous une atmosphère soit d'air, soit d'azote. L'étude de la température à laquelle le rendement de la réaction serait le plus grand a été également effectuée.

En ce qui concerne la décomposition thermique, elle s'est effectuée dans un four cylindrique. Les échantillons ont été soumis à une augmentation de température de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, partant de la température ambiante ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) jusqu'à $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température a été ensuite maintenue pendant 1 heure, puis a été soumise à une diminution à la vitesse de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température ambiante ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Tous les échantillons ont été calcinés sous une atmosphère d'azote.

En ce qui concerne les caractérisations, l'analyse IR du précurseur résultant de la réaction entre le lanthane et le diéthylthiocarbamate a montré que nos conditions expérimentales ne permettaient pas l'obtention du diéthylthiocarbamate de lanthane. Pour les produits de décomposition, l'analyse XRD a identifié, pour chaque échantillon, compte tenu des différents paramètres utilisés lors de la synthèse, un mélange de La_2O_3 , de $\text{La}(\text{OH})_3$ et de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Le meilleur pourcentage d'oxysulfure de lanthane, estimé par l'analyse XRD en utilisant le logiciel Match 3 a été de 18,2 %. Ce pourcentage d'oxysulfure a été obtenu en utilisant lors de la synthèse les réactifs $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /O-donneur ligand/S-donneur ligand dans les proportions molaires 2/1/2,

dans l'éthanol à 70 °C, sous atmosphère d'azote. Malgré tout le travail effectué, le résultat n'a pas été satisfaisant en ce qui concerne la synthèse des oxysulfures. En perspective, nous suggérons, donc, que les conditions expérimentales spéciales soient réunies pour l'obtention d'abord du diéthylthiocarbamate de lanthane et des oxysulfures de lanthane. En plus, nous suggérons une étude du mécanisme de décomposition thermique des précurseurs métallo-organiques synthétisés, notamment en couplant l'analyse TG avec l'analyse l'IR ou l'analyse TG avec la MS pour identifier les différents fragments émis lors de la calcination, à différentes températures. Cela permettra d'élaborer le mécanisme de formation des oxydes obtenus.

Les oxydes mixtes de cobalt fer ont été synthétisés et leur utilisation comme catalyseur pour l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone a été entamée. Le Co_3O_4 a montré une très bonne activité catalytique vis-à-vis du CO alors que pour l'oxyde mixte $(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{O}_4$ on a observé une baisse de l'activité catalytique. En perspective, nous suggérons, donc, qu'afin de lire la tendance générale, l'activité catalytique des autres oxydes métalliques de la série cobalt-fer soit investiguée.

Le Co_3O_4 a déjà été utilisé comme senseur à gaz. Etant donné que le fer a une structure similaire à celui du cobalt et qu'il a été inséré dans la structure de l'oxyde de cobalt, nous pensons qu'une étude de l'utilisation des oxydes mixtes de cobalt fer comme senseur à gaz pourrait être envisagée.

Le Co_3O_4 est également connu comme étant un bon photocatalyseur avec un band gap optique compris entre 1,66 et 2,19 eV. Dans les oxydes mixtes $[(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4]$, où $x = 0 - 0,2$, il y a

Conclusion Générale et Perspectives

possibilité de transfert d'électron entre le cobalt et le fer ce qui devrait rendre cet oxyde plus photocatalytique. Nous suggérons donc, une étude photocatalytique sur les oxydes mixtes de cobalt fer obtenus dans ce travail.

*Annexe 1 : Etablissement de la formule de passage des pourcentages
massiques (ou rapport massique) vers les rapports atomiques (ICP)*

**ANNEXE 1 : Etablissement de la formule de passage des pourcentages
massiques (ou rapport massique) vers les rapports atomiques (ICP)**

*Annexe 1 : Etablissement de la formule de passage des pourcentages massiques
(ou rapport massique) vers les rapports atomiques (ICP)*

Les résultats ICP permettent d'avoir la quantité d'une espèce contenue dans un échantillon en ppm. A partir de cette donnée, on déduit le pourcentage massique de cet élément dans un échantillon connaissant la masse de l'échantillon que l'on a utilisé lors de l'analyse. Dans notre cas le pourcentage massique de cobalt et de fer sera connu après l'analyse ICP. Il est question ici, d'établir la formule de passage des pourcentages massiques issus de l'analyse ICP aux pourcentages atomiques.

Le rapport massique se déduit des pourcentages massiques tel que suit :

$$\frac{\%Fe}{\%Co} = \frac{\frac{\text{masse de Fe}}{\text{masse de l'échantillon}} \times 100}{\frac{\text{masse de Co}}{\text{masse de l'échantillon}} \times 100} = \frac{\text{masse de Fe}}{\text{masse de Co}} \quad (1)$$

Or le nombre d'atome N d'un élément Co noté N_{Co} est relié à son nombre de mole n_{Co} par la formule

$$n_{Co} = \aleph \times N_{Co} \text{ où } \aleph \text{ correspond au nombre d'Avogadro}$$

$$\Rightarrow \frac{m_{Co}}{M_{Co}} = \aleph \times N_{Co}$$

$$\Rightarrow m_{Co} = \aleph \times N_{Co} \times M_{Co} \quad (2)$$

En procédant de la même manière on a :

$$m_{Fe} = \aleph \times N_{Fe} \times M_{Fe} \quad (3)$$

$$\text{En remplaçant (2) et (3) dans (1), on a } \frac{\%Fe}{\%Co} = \frac{\aleph \times N_{Fe} \times M_{Fe}}{\aleph \times N_{Co} \times M_{Co}}$$

$$\Rightarrow \frac{N_{Fe}}{N_{Co}} = \frac{\%Fe \times M_{Co}}{\%Co \times M_{Fe}}$$

ANNEXE 2 : Température de calibration du four

Annexe 2 : Température de calibration du four

ANNEXE 2 : Température de calibration du four

Suivi des températures des fours.

Four 4/01/921

Température affichée par le four (°C)	100	200	300	400	500	600	700	800
Température lue par le thermocouple (°C)	113.4	210.3	312.4	417.2	511.7	609.1	698.2	799.3

Four 3/02/660

Température affichée par le four (°C)	100	200	300	400	500	600	700	800
Température lue par le thermocouple (°C)	95.2	189.8	293.5	396.1	498.1	601.4	692.2	799.1

ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences

ANNEXE 3 : Liste de publications & attestations de participation aux conférences

ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences

1. C. Ngnintedem Yonti; P. Kenfack Tsobnang; R. Lontio Fomekong; F. Devred; E. Mignolet; Y. Larondelle; S. Hermans; A. Delcorte and J. Lambi Ngolui, **“Green Synthesis of Iron-Doped Cobalt Oxide Nanoparticles from Palm Kernel Oil via Co-Precipitation and Structural Characterization”**, *Nanomaterials*, **2021**, *11*, 2833.
2. R. Lontio Fomekong; J. Ngolui Lambi; G.R. Ebede; P. Kenfack Tsobnang; H.M. Tedjieukeng Kamta; C. Ngnintedem Yonti and A. Delcorte, **“Effective reduction in the nanoparticle sizes of NiO obtained via the pyrolysis of nickel malonate precursor modified using oleylamine surfactant”**, *Journal of Solid State Chemistry*, **2016** Medium: X; Size: page(s) 137-142.
3. S.A. Djepang; S. Laminsi; E. Njoyim-Tamungang; C. Ngnintedem and J.-L. Brisset, **“Plasma-chemical and photo-catalytic degradation of bromophenol blue”**, *Chem Mater Eng*, **2014**, *2*, 14-23.

ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences



ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences

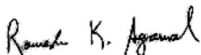


Magnus Group Conferences and
Organizing Committee wish to thank

Prof/Dr/Mr/Ms. Ngningedem Yontli Cedrik
Université Catholique de Louvain, Belgium

*for phenomenal and worthy Oral presentation
at the "4th edition of World Nanotechnology Conference"
Online Conference held on April 25-27, 2022*


Kyoungtae Kim
Missouri State University, United States


Ramesh K Agarwal
McKelvey School of Engineering, United States



ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences



2021 PhD Scientific Day of the EDT-MAIN
"Science and Engineering of Materials, Interfaces and Nanostructures"
& NanoWal Annual meeting

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

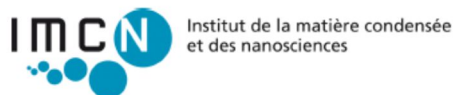
This is to certify that Mr **Cedrik Ngnintedem Yonti (UCLouvain - IMCN)** attended the Annual meeting of the École Doctorale Thématique-MAIN on October 29th, 2021 (ULB, Brussels).

He presented an oral communication entitled "*Green synthesis using palm kernel oil of Fe-doped Co₃O₄ nanoparticles and structural characterization*".

For the Organizing Committee
Mélanie Vander Geeten

www.graduatecollegescience.be

ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences



Ph.D. Students' Day 2021

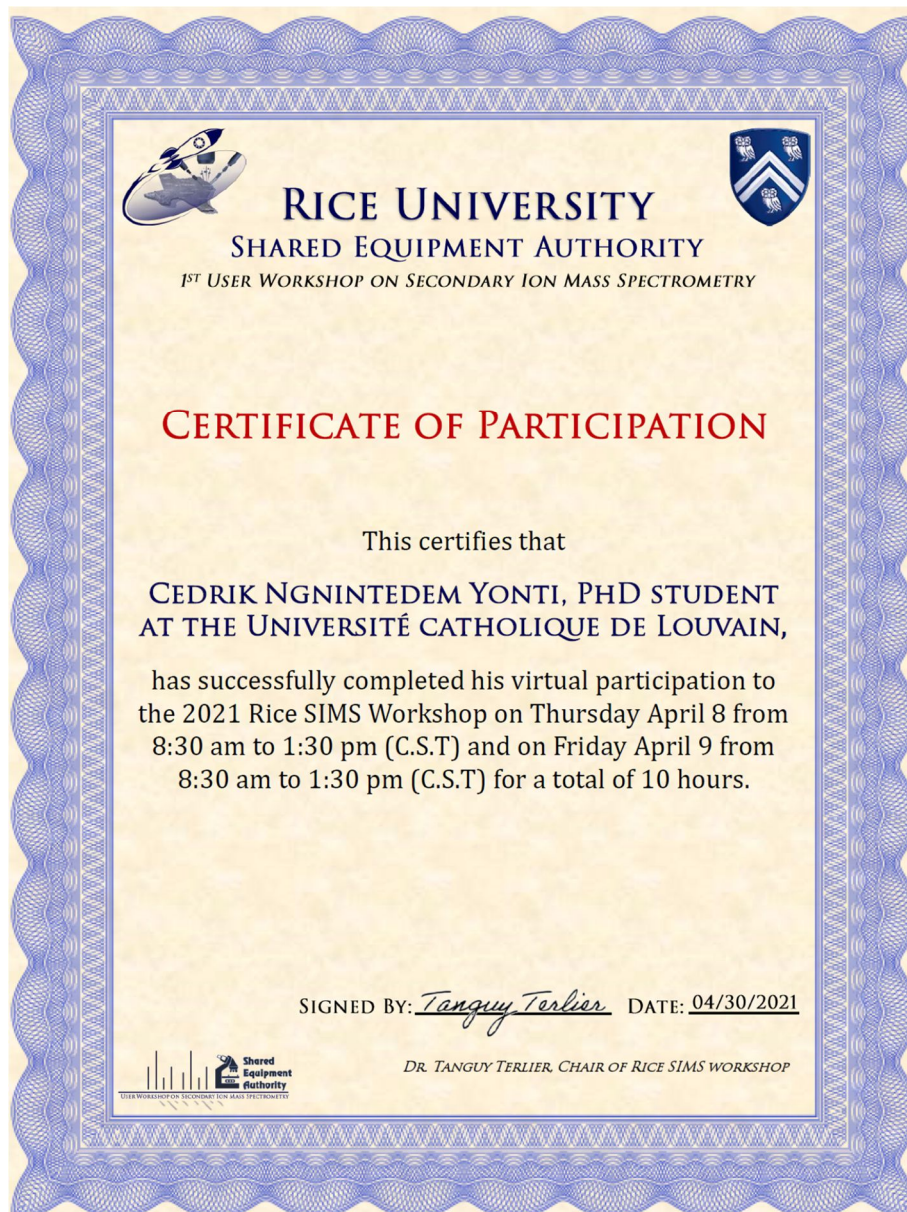
Certificate of Attendance

It is certified that **M. Cedrik NGNINTEDEM YONTI** has attended and presented a **video capsule** entitled ***“Green synthesis of Iron doped Cobalt oxide nanoparticles using palm kernel oil and their structural characterization”*** for the Ph.D. Students' Day of the IMCN, held in Louvain-la-Neuve on May 21th, 2021.

Louvain-La-Neuve, June 4th, 2021

Prof. Arnaud DELCORTE
Chair of the Organizing Committee

ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences



Ph.D. Students' Day 2019

Certificate of Attendance

It is certified that **Mr. Cedrik NGNINTEDEM YONTI** has attended and presented a **poster** entitled ***“Cobalt-iron mixed metal oxide nanoparticles [Co₃-xFexO₄, (x=0.01-0.2)] : Green synthesis using palm kernel oil and structural characterization”*** for the Ph.D. Students' Day of the IMCN, held in Louvain-la-Neuve on May 29th, 2019.

Louvain-La-Neuve, June 26th, 2019



Prof. Arnaud DELCORTE
Chair of the Organizing Committee

ANNEXE 3 : Liste des publications & Attestations de participation aux conférences



Attestation de participation

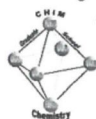
Salim Nourinehem Yant

a assisté à la 12^{ème} édition des « Journées-Rencontres des Jeunes Chimistes », événement approuvé par l'école doctorale Science et la Société Royale de Chimie, qui s'est déroulée le 26 Avril 2019 à l'Université Libre de Bruxelles et y a présenté un(e) communication orale/poster.



Stephan VAN DEN WILDEBERG

Président de la Division Jeunes Chimistes de la SRC





Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

1. Waris, A.; Din, M.; Ali, A.; Afridi, S.; Baset, A.; Khan, A.U.; Ali, M. Green fabrication of Co and Co₃O₄ nanoparticles and their biomedical applications: A review. *Open Life Sciences* **2021**, *16*, 14-30, doi:doi:10.1515/biol-2021-0003.
2. Gogotsi, Y. *Nanomaterials handbook*; CRC press: 2017.
3. Shahid, R. *Green chemical synthesis of II-VI semiconductor quantum dots. Doctoral thesis, comprehensive summary*, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2012.
4. Vani, P.; Manikandan, N.; Vinitha, G. A green strategy to synthesize environment friendly metal oxide nanoparticles for potential applications: a review. *Asian J Pharm Clin Res* **2017**, 337-343.
5. Balakrishnan, R.M. Biosynthesis of cobalt oxide nanoparticles using endophytic fungus *Aspergillus nidulans*. *Journal of Environmental Management* **2018**, *218*, doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.032.
6. Valappil, R.; Sundar, A.; Balakrishnan, R.M. Decolorization of Reactive Blue 220 aqueous solution using fungal synthesized Co₃O₄ nanoparticles. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* **2019**, *68*, doi:10.2166/aqua.2019.086.
7. Omran, B.; Nassar, H.; Younis, S.; Elsalamony, R.; Fatthallah, N.; Hamdy, A.-S.; Elshatoury, E.; El-Gendy, N. Novel mycosynthesis of cobalt oxide nanoparticles using *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404 - Optimization, characterization and antimicrobial activity. *Journal of Applied Microbiology* **2019**, *128*, doi:10.1111/jam.14498.
8. Morales Torres, M.; Macedo, D.; Ferreira, L.; Azevêdo, H.; Raimundo, R. Green synthesis of CoWO₄ powders using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta): Structure, magnetic properties and battery-like behavior. **2019**, doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122544.
9. Hou, H.; Mahdavi, B.; Paydarfard, S.; Zangeneh, M.; Zangeneh, M.; Sadeghian, N.; Erduran, V.; Sen, F. Novel green synthesis and antioxidant, cytotoxicity, antimicrobial, antidiabetic, anticholinergics, and wound healing properties of cobalt nanoparticles containing *Ziziphora clinopodioides* Lam leaves extract. *Scientific Reports* **2020**, *10*, 12195, doi:10.1038/s41598-020-68951-x.
10. Kharade, S.; Nikam, G.; Mane-Gavade, S.; Patil, S.; Gaikwad, K. Biogenic synthesis of Cobalt nanoparticles using *Hibiscus cannabinus* leaf extract and their antibacterial activity. *RESEARCH JOURNAL OF CHEMISTRY AND ENVIRONMENT* **2020**, *24*, 9-13.
11. Mandru, I.; Gingasu, D.; Patron, L.; Ianculescu, A.; Surdu, V.-A.; Culita, D.; Preda, S.; Negut, C.D.; Oprea, O. A new approach: Synthesis of cobalt aluminate nanoparticles using tamarind fruit extract. *Materials Science and Engineering B* **2019**, *246*, 42, doi:10.1016/j.mseb.2019.05.031.
12. Dewi, N.; Yulizar, Y.; Bagus Apriandanu, D. Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles using *Euphorbia heterophylla* L. leaves extract: characterization and photocatalytic activity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2019**, *509*, 012105, doi:10.1088/1757-899X/509/1/012105.
13. Saeed, M.; Akram, N.; Haq, A.; Naqvi, S.; Usman, M.; Abbas, M.; Adeel, M.; Nisar, A. Green and eco-friendly synthesis of Co₃O₄ and Ag-Co₃O₄: Characterization and photo-catalytic activity. *Green Processing and Synthesis* **2019**, *8*, 382-390, doi:10.1515/gps-2019-0005.
14. Kombaiah, K.; Vijaya, J.J.; Kennedy, L.J.; Kaviyarasu, K.; Ramalingam, R.J.; Al-Lohedan, H.A. Green Synthesis of Co₃O₄ Nanorods for Highly Efficient Catalytic, Photocatalytic, and Antibacterial Activities. *J Nanosci Nanotechnol* **2019**, *19*, 2590-2598, doi:10.1166/jnn.2019.15826.
15. Khalil, A.T.; Ovais, M.; Ullah, I.; Ali, M.; Shinwari, Z.K.; Maaza, M. Physical properties, biological applications and biocompatibility studies on biosynthesized single phase

Références Bibliographiques

- cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles via *Sageretia thea* (Osbeck.). *Arabian Journal of Chemistry* **2020**, 13, 606-619, doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.004>.
16. Matinise, N.; Mayedwa, N.; Fuku, X.G.; Mongwaketsi, N.; Maaza, M. Green synthesis of cobalt (II, III) oxide nanoparticles using *Moringa Oleifera* natural extract as high electrochemical electrode for supercapacitors. *AIP Conference Proceedings* **2018**, 1962, doi:10.1063/1.5035543.
17. C T, A.; Palanimuthu, R. Facile synthesis and characterization of Co_3O_4 nanoparticles for high-performance supercapacitors using *Camellia sinensis*. *Applied Physics A* **2020**, 126, doi:10.1007/s00339-020-3352-8.
18. Hafeez, M.; Shaheen, R.; Akram, B.; Zain ul, A.; Haq, S.; Mahsud, S.; Ali, S.; Khan, R.T. Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles for potential biological applications. *Materials Research Express* **2020**, 7, 025019, doi:10.1088/2053-1591/ab70dd.
19. Fallahi, M.; Norouzi, B. Synthesis of cobalt oxide nanoparticles using *Cirsium vulgare* leaves extract and evaluation of electrocatalytic effects on oxidation of L-cysteine. *Ionics* **2020**, 26, doi:10.1007/s11581-020-03451-6.
20. Akhlaghi, N.; Najafpour, G.; Younesi, H. Facile and green synthesis of cobalt oxide nanoparticles using ethanolic extract of *Trigonella foenumgraceum* (Fenugreek) leaves. *Advanced Powder Technology* **2020**, 31, doi:10.1016/j.appt.2020.07.004.
21. Radhakrishnan, S.; Selvakumar Periyasamy, D.; Arun, C.; Sambandam, A.; Sivashanmugam, P. Economical synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Acalypha hispida* and its application in the detection of Mn(II) ions. *Journal of Advanced Research* **2017**, 8, doi:10.1016/j.jare.2017.07.001.
22. Wardani, M.; Yulizar, Y.; Abdullah, I.; Bagus Apriandanu, D. Synthesis of NiO nanoparticles via green route using *Ageratum conyzoides* L. leaf extract and their catalytic activity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2019**, 509, 012077, doi:10.1088/1757-899X/509/1/012077.
23. Assirey, E.A.R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal* **2019**, 27, 817-829, doi:<https://doi.org/10.1016/j.isps.2019.05.003>.
24. Royer, S.; Duprez, D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. *ChemCatChem* **2011**, 3, 24-65.
25. Hjalmarsson, P.; Søggaard, M.; Hagen, A.; Mogensen, M. Structural properties and electrochemical performance of strontium-and nickel-substituted lanthanum cobaltite. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 636-646.
26. Maniak, G.; Stelmachowski, P.; Stanek, J.J.; Kotarba, A.; Sojka, Z. Catalytic properties in N_2O decomposition of mixed cobalt-iron spinels. *Catalysis Communications* **2011**, 15, 127-131, doi:<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.027>.
27. Li, G.; Li, L.; Li, Y.; Shi, J. A highly moisture-resistant Fe-doped mesoporous Co_3O_4 catalyst for efficient low-temperature CO oxidation. *New Journal of Chemistry* **2015**, 39, 1742-1748, doi:10.1039/C4NJ01919A.
28. Manickam, M.; Ponnuswamy, V.; Sankar, C.; Suresh, R.; Mariappan, R.; Chandrasekaran, J. Structural, optical, electrical and electrochemical properties of Fe: Co_3O_4 thin films for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2017**, 28, 18951-18965.
29. Stella, C.; Soundararajan, N.; Ramachandran, K. Structural, optical, and magnetic properties of Mn and Fe-doped Co_3O_4 nanoparticles. *AIP Advances* **2015**, 4, 087104.
30. Li, G.; Chen, M.; Ouyang, Y.; Yao, D.; Lu, L.; Wang, L.; Xia, X.; Lei, W.; Chen, S.-M.; Mandler, D. Manganese doped Co_3O_4 mesoporous nanoneedle array for long cycle-stable supercapacitors. *Applied Surface Science* **2019**, 469, 941-950.

Références Bibliographiques

31. Deng, S.; Xiao, X.; Chen, G.; Wang, L.; Wang, Y. Cd doped porous Co_3O_4 nanosheets as electrode material for high performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta* **2016**, 196, 316-327.
32. UmaSudharshini, A.; Bououdina, M.; Venkateshwarlu, M.; Dhamodharan, P.; Manoharan, C. Solvothermal synthesis of Cu-doped Co_3O_4 nanosheets at low reaction temperature for potential supercapacitor applications. *Applied Physics A* **2021**, 127, 353, doi:10.1007/s00339-021-04498-6.
33. Hao, J.; Peng, S.; Li, H.; Dang, S.; Qin, T.; Wen, Y.; Huang, J.; Ma, F.; Gao, D.; Li, F.; et al. A low crystallinity oxygen-vacancy-rich Co_3O_4 cathode for high-performance flexible asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 16094-16100, doi:10.1039/C8TA06349D.
34. Xiong, S.; Weng, S.; Tang, Y.; Qian, L.; Xu, Y.; Li, X.; Lin, H.; Xu, Y.; Jiao, Y.; Chen, J. Mo-doped Co_3O_4 ultrathin nanosheet arrays anchored on nickel foam as a bi-functional electrode for supercapacitor and overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, 602, 355-366.
35. Mekhemer, G.A.H.; Balboul, B.A.A. Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 181, 19-29, doi:[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00731-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00731-7).
36. Zhang, X.; Walters, A.B.; Vannice, M.A. NO_x decomposition and reduction by methane over La_2O_3 . *Applied Catalysis B: Environmental* **1994**, 4, 237-256.
37. Pisecny, P.; Husekova, K.; Frohlich, K.; Harmatha, L.; Soltys, J.; Machajdik, D.; Espinos, J.P.; Jergel, M.; Jakabovic, J. Growth of lanthanum oxide films for application as a gate dielectric in CMOS technology. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2004**, 7, 231-236, doi:<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2004.09.020>.
38. Wang, S.; Wang, W.; Qian, Y. Preparation of La_2O_3 thin films by pulse ultrasonic spray pyrolysis method. *Thin Solid Films* **2000**, 372, 50-53, doi:[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01035-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01035-X).
39. Maheshwaran, G.; Selva Muneeswari, R.; Nivedhitha Bharathi, A.; Krishna Kumar, M.; Sudhahar, S. Eco-friendly synthesis of lanthanum oxide nanoparticles by *Eucalyptus globulus* leaf extracts for effective biomedical applications. *Materials Letters* **2021**, 283, 128799, doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128799>.
40. Bhargava, R.; Khan, S.; Ahmad, N.; Ansari, M.M.N. Investigation of structural, optical and electrical properties of Co_3O_4 nanoparticles. *AIP Conference Proceedings* **2018**, 1953, 030034, doi:10.1063/1.5032369.
41. Lou, X.; Han, J.; Chu, W.; Wang, X.; Cheng, Q. Synthesis and photocatalytic property of Co_3O_4 nanorods. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, 137, 268-271, doi:<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.12.002>.
42. Yamaura, H.; Tamaki, J.; Moriya, K.; Miura, N.; Yamazoe, N. Highly selective CO sensor using indium oxide doubly promoted by cobalt oxide and gold. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, L158-L160, doi:10.1149/1.1837710.
43. Chidambaram, K.; Malhotra, L.K.; Chopra, K.L. Spray-pyrolysed cobalt black as a high temperature selective absorber. *Thin Solid Films* **1982**, 87, 365-371, doi:[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90289-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90289-9).
44. Kim, H.-K.; Seong, T.-Y.; Lim, J.-H.; Li Cho, W.; Soo Yoon, Y. Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2001**, 102, 167-171, doi:[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00864-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00864-3).
45. Makhlof, S.A. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2002**, 246, 184-190, doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00050-1).

Références Bibliographiques

46. Roth, W.L. The magnetic structure of Co_3O_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1964**, 25, 1-10, doi:[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90156-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90156-8).
47. Kim, K.J.; Kim, H.K.; Park, Y.R.; Ahn, G.Y.; Kim, C.S.; Park, J.Y. Magnetic and optical properties of spinel $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, 300, 300-305, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.05.013>.
48. Li, G.-H.; Dai, L.-Z.; Lu, D.-S.; Peng, S.-Y. Characterization of copper cobalt mixed oxide. *Journal of solid state chemistry* **1990**, 89, 167-173.
49. Angelov, S.; Zhecheva, E.; Petrov, K.; Menandjiev, D. The properties of a spinel copper cobaltite prepared at low temperatures and normal pressure. *Materials Research Bulletin* **1982**, 17, 235-240, doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90151-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90151-9).
50. Toriumi, K.; Ozima, M.; Akaogi, M.; Saito, Y. Electron-density distribution in crystals of CoAl_2O_4 . *Acta Crystallographica Section B* **1978**, 34, 1093-1096, doi:<https://doi.org/10.1107/S0567740878004999>.
51. Xu, Z.; Liu, Y.; Zhao, W.; Li, B.; Zhou, X.; Shen, H. Assembling mesoporous $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ fibers with interconnected nanocrystals via a topotactic conversion route for enhanced performance Lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, 190, 894-902.
52. Lawes, G.; Melot, B.; Page, K.; Ederer, C.; Hayward, M.A.; Proffen, T.; Seshadri, R. Dielectric anomalies and spiral magnetic order in $(\text{CoCr})_2\text{O}_4$. *Physical Review B* **2006**, 74, 024413, doi:10.1103/PhysRevB.74.024413.
53. Meena, P.; Kumar, R.; Prajapat, C.L.; Sreenivas, K.; Gupta, V. Dielectric studies of $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0.1-1.0$) cubic spinel multiferroic. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106, doi:10.1063/1.3182722.
54. Kamioka, N.; Ichitsubo, T.; Uda, T.; Imashuku, S.; Taninouchi, Y.-k.; Matsubara, E. Synthesis of Spinel-Type Magnesium Cobalt Oxide and Its Electrical Conductivity. *MATERIALS TRANSACTIONS* **2008**, 49, 824-828, doi:10.2320/matertrans.MBW200721.
55. Yan, L.; Ren, T.; Wang, X.; Ji, D.; Suo, J. Catalytic decomposition of N_2O over $\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$) spinel oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 45, 85-90, doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00174-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00174-7).
56. Appandairajan, N.K.; Gopalakrishnan, J. A study of $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) system. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A, Chemical Sciences* **1978**, 87, 115-120, doi:10.1007/BF03182122.
57. Mehandjiev, D.; Nikolova-Zhecheva, E. A magnetic study of the formation of NiCo_2O_4 . *Thermochimica Acta* **1981**, 51, 343-351.
58. Abu-Zied, B.M.; Bawaked, S.M.; Kosa, S.A.; Schwieger, W. Effect of Pr, Sm, and Tb doping on the morphology, crystallite size, and N_2O decomposition activity of Co_3O_4 nanorods. *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2015, 580582, doi:10.1155/2015/580582.
59. Crystal Chemistry of Cobalt Oxides. In *Cobalt Oxides*; pp. 3-70.
60. Bakiz, B. Study of evolving materials systems: solid gas interactions, catalytic and electrical properties in the case of rare earth (La, Ce, Lu) based hydroxycarbonates, carbonate and oxides: Étude de systèmes de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu). Université du Sud Toulon Var, 2010.
61. Wang, X.; Wang, M.; Song, H.; Ding, B. A simple sol-gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders. *Materials Letters* **2006**, 60, 2261-2265.
62. Khalaf, W.M.; Al-Mashhadani, M.H. Synthesis and characterization of lanthanum oxide La_2O_3 net-like nanoparticles by new combustion method. **2021**.

Références Bibliographiques

63. Sheng, J.; Zhang, S.; Lv, S.; Sun, W. Surfactant-assisted synthesis and characterization of lanthanum oxide nanostructures. *Journal of materials science* **2007**, 42, 9565-9571.
64. Zhang, N.; Yi, R.; Zhou, L.; Gao, G.; Shi, R.; Qiu, G.; Liu, X. Lanthanide hydroxide nanorods and their thermal decomposition to lanthanide oxide nanorods. *Materials chemistry and physics* **2009**, 114, 160-167.
65. Si, L.; Yue, L.; Jin, D. Solvothermal synthesis of flower-like lanthanum tartrate and lanthanum oxide microspheres in ethanol-water mixed system. *Crystal Research and Technology* **2011**, 46, 1149-1154.
66. Khanjani, S.; Morsali, A. Synthesis and characterization of lanthanum oxide nanoparticles from thermolysis of nanostructured supramolecular compound. *Journal of Molecular Liquids* **2010**, 153, 129-132.
67. Salavati-Niasari, M.; Hosseinzadeh, G.; Davar, F. Synthesis of lanthanum carbonate nanoparticles via sonochemical method for preparation of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles. *Journal of alloys and compounds* **2011**, 509, 134-140.
68. Xiao, Y.; Feng, Z.; Huang, X.; Huang, L.; Long, Z.; Wang, Q.; Hou, Y. Synthesis of lanthanum oxide nanosheets by a green carbonation process. *Chinese science bulletin* **2014**, 59, 1864-1867.
69. Wu, Y.; Chen, Y.; Zhou, J. La(OH)₃ nanorods and La₂O₃ nanoplates: facile synthesis and photoluminescence properties. *Materials Letters* **2013**, 95, 5-8, doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.055>.
70. Pernía, W.; Aray, I.; Figueroa, H.; González-Cortés, S.L. Influence of lanthanum carbonate phases of Ni/La_{0.98}Sr_{0.02}O_x catalyst over the oxidative transformation of methane. *Catalysis letters* **2006**, 112.
71. Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews* **2001**, 101 7, 1981-2017.
72. Birben, N.C.; Lale, E.; Pelosato, R.; Turkten, N.; Natali Sora, I.; Bekbolet, M. Photocatalytic bactericidal performance of LaFeO₃ under solar light in the presence of natural organic matter: Spectroscopic and mechanistic evaluation. *Water* **2021**, 13, 2785.
73. Mehdizadeh, P.; Amiri, O.; Rashki, S.; Salavati-Niasari, M.; Salimian, M.; Foong, L.K. Effective removal of organic pollution by using sonochemical prepared LaFeO₃ perovskite under visible light. *Ultrasonics Sonochemistry* **2020**, 61, 104848, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104848>.
74. Thirumalairajan, S.; Girija, K.; Mastelaro, V.R.; Ponpandian, N. Photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation by floral-like LaFeO₃ nanostructures comprised of nanosheet petals. *New Journal of Chemistry* **2014**, 38, 5480-5490, doi:10.1039/C4NJ01029A.
75. Li, S.; Jing, L.; Fu, W.; Yang, L.; Xin, B.; Fu, H. Photoinduced charge property of nanosized perovskite-type LaFeO₃ and its relationships with photocatalytic activity under visible irradiation. *Materials Research Bulletin* **2007**, 42, 203-212, doi:<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.06.010>.
76. Tang, P.; Tong, Y.; Chen, H.; Cao, F.; Pan, G. Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO₃ as a high active visible-light photocatalyst. *Current Applied Physics* **2013**, 13, 340-343, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.08.006>.
77. Parida, K.M.; Reddy, K.H.; Martha, S.; Das, D.P.; Biswal, N. Fabrication of nanocrystalline LaFeO₃: An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition. *International Journal of*

Références Bibliographiques

- Hydrogen Energy **2010**, 35, 12161-12168, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.029>.
78. Wang, P.; He, Y.; Mi, Y.; Zhu, J.; Zhang, F.; Liu, Y.; Yang, Y.; Chen, M.; Cao, D. Enhanced photoelectrochemical performance of LaFeO₃ photocathode with Au buffer layer. *RSC Advances* **2019**, 9, 26780-26786, doi:10.1039/C9RA05521E.
79. Yang, Q.; Li, J.; Wang, D.; Peng, Y.; Ma, Y. Activity improvement of acid treatment on LaFeO₃ catalyst for CO oxidation. *Catalysis Today* **2021**, 376, 205-210, doi:10.1016/j.cattod.2020.05.056.
80. Khairy, M.; Mahmoud, A.H.; Khalil, K.M.S. Synthesis of highly crystalline LaFeO₃ nanospheres for phenoxazinone synthase mimicking activity. *RSC Advances* **2021**, 11, 17746-17754, doi:10.1039/D1RA02295D.
81. Ren, H.; Wang, Z.; Chen, X.; Jing, Z.; Qu, Z.; Huang, L. Effective mineralization of p-nitrophenol by catalytic ozonation using Ce-substituted La_{1-x}Ce_xFeO₃ catalyst. *Chemosphere* **2021**, 285, 131473, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131473>.
82. Azevedo, L.; Vasconcelos, S.; Andrade, H.; Júnior, I.Q.; Silva, R.; Sombra, A. Design and characterization study of LaFeO₃ and CaTiO₃ composites at microwave frequencies and their applications as dielectric resonator antennas. *Ceramics International* **2021**, 47, 33232-33241.
83. Liu, L.; Sun, K.; Li, X.; Zhang, M.; Liu, Y.; Zhang, N.; Zhou, X. A novel doped CeO₂-LaFeO₃ composite oxide as both anode and cathode for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 12574-12579, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.064>.
84. Pei, H.; Li, X.; Song, Y.; Zhang, M.; Wang, D.; Wu, J.; Wang, F.; Zhang, Y.; Zhao, X.; Jia, T. LaFeO₃ perovskite nanoparticles for efficient capture of elemental mercury from coal-fired flue gas. *Fuel* **2022**, 309, 122134, doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122134>.
85. Ao, R.; Ma, L.; Guo, Z.; Liu, H.; Yang, J.; Yin, X.; Pan, Q. Effects of the preparation method on the simultaneous catalytic oxidation performances of LaCoO₃ perovskites for NO and HgO. *Fuel* **2021**, 305, doi:10.1016/j.fuel.2021.121617.
86. Gao, X.; Li, Y.; Chen, J.; Yang, X.; Zhang, Z.; Chang, Z.; Li, Y. First-principles study of N₂O decomposition on (001) facet of perovskite LaBO₃ (B = Mn, Co, Ni). *Molecular Catalysis* **2021**, 510, doi:10.1016/j.mcat.2021.111713.
87. Neha; Prasad, R.; Singh, S.V. Simultaneous catalytic oxidation of CO and diesel soot over LaCoO₃ perovskite. *Materials Letters* **2021**, 292, doi:10.1016/j.matlet.2021.129588.
88. Santiago, P.V.B.; Lima, C.C.; Bott-Neto, J.L.; Fernández, P.S.; Angelucci, C.A.; Souza-Garcia, J. Perovskite oxides as electrocatalyst for glycerol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, 896, doi:10.1016/j.jelechem.2021.115198.
89. Chen, X.; Su, Q.; Yu, J.; Wei, M.; Guo, G.; Wang, Y. Experimental study on the degradation mechanism of LaCoO₃-based symmetric supercapacitors. *RSC Advances* **2021**, 11, 25170-25178, doi:10.1039/d1ra03362j.
90. Thomas, J.; P.K, A.; Thomas, T.; Thomas, N. The influence of B-site cation in LaBO₃ (B = Fe, Co, Ni) perovskites on the nanomolar sensing of neurotransmitters. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2021**, 332, doi:10.1016/j.snb.2020.129362.
91. Hrovat, M.; Katsarakis, N.; Reichmann, K.; Bernik, S.; Kuščer, D.; Holc, J. Characterisation of LaNi_{1-x}Co_xO₃ as a possible SOFC cathode material. *Solid State Ionics* **1996**, 83, 99-105.
92. Phan, T.T.N.; Nikoloski, A.N.; Bahri, P.A.; Li, D. Optimizing photocatalytic performance of hydrothermally synthesized LaFeO₃ by tuning material properties

Références Bibliographiques

- and operating conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6, 1209-1218, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.033>.
93. Kominami, H.; Inoue, H.; Konishi, S.; Kera, Y. ChemInform Abstract: Synthesis of perovskite-type lanthanum iron oxide by glycothermal reaction of a lanthanum-iron precursor. *Cheminform* **2010**, 33, doi:10.1002/chin.200251027.
94. Li, L.; Zhang, M.; Tian, P.; Gu, W.; Wang, X. Synergistic photocatalytic activity of LnFeO_3 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Y}$) perovskites under visible-light illumination. *Ceramics International* **2014**, 40, 13813-13817, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.097>.
95. Vijayaraghavan, T.; Althaf, R.; Babu, P.; Parida, K.M.; Vadivel, S.; Ashok, A.M. Visible light active LaFeO_3 nano perovskite-RGO-NiO composite for efficient H_2 evolution by photocatalytic water splitting and textile dye degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, 9, 104675, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104675>.
96. Rao, Y.; Zhang, Y.; Han, F.; Guo, H.; Huang, Y.; Li, R.; Qi, F.; Ma, J. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by LaFeO_3 for diclofenac degradation: DFT-assisted mechanistic study and degradation pathways. *Chemical Engineering Journal* **2018**, 352, 601-611, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.062>.
97. Farhadi, S.; Momeni, Z.; Taherimehr, M. Rapid synthesis of perovskite-type LaFeO_3 nanoparticles by microwave-assisted decomposition of bimetallic $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ compound. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 471, L5-L8, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.113>.
98. Haron, W.; Wisitsoraat, A.; Wongnawa, S. Nanostructured perovskite oxides – LaMO_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}$) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing characteristics. *Ceramics International* **2017**, 43, 5032-5040, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.013>.
99. Wada, N. Preparation of fine metal particles by the gas evaporation method with plasma jet flame. *Japanese Journal of Applied Physics* **1969**, 8, 551-558, doi:10.1143/jjap.8.551.
100. Uda, M. Production of ultrafine metal and alloy powders by hydrogen thermal plasma. *Nanostructured Materials* **1992**, 1, 101-106, doi:[https://doi.org/10.1016/0965-9773\(92\)90060-B](https://doi.org/10.1016/0965-9773(92)90060-B).
101. Rao, N.; Girshick, S.; Heberlein, J.; McMurphy, P.; Jones, S.; Hansen, D.; Micheel, B. Nanoparticle formation using a plasma expansion process. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **1995**, 15, 581-606, doi:10.1007/BF01447062.
102. Phillips, J.; Mendoza, D.; Chen, C.-K. Method for producing metal oxide nanoparticles. 2008.
103. Pratsinis, S.E.; Zhu, W.; Vemury, S. The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders. *Powder Technology* **1996**, 86, 87-93.
104. Wooldridge, M.; Torek, P.; Donovan, M.; Hall, D.; Miller, T.; Palmer, T.R.; Schrock, C. An experimental investigation of gas-phase combustion synthesis of SiO_2 nanoparticles using a multi-element diffusion flame burner. *Combustion and Flame* **2002**, 131, 98-109.
105. Glumac, N.; Chen, Y.; Skandan, G. Diagnostics and modeling of nanopowder synthesis in low pressure flames. *Journal of materials research* **1998**, 13, 2572-2579.
106. Park, S.-I.; Quan, Y.; Kim, S.-H.; Kim, H.; Kim, S.; Chun, D.-M.; Lee, C.; Taya, M.; Chu, W.-S.; Ahn, S.-H. A review on fabrication processes for electrochromic devices. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* **2016**, 3, 397-421, doi:10.1007/s40684-016-0049-8.
107. Rajamathi, M.; Seshadri, R. Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, 6, 337-345.

Références Bibliographiques

108. Li, J.; Wu, Q.; Wu, J. Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods 12. **2016**.
109. Acayanka, E.; Tiya Djowe, A.; Laminsi, S.; Tchoumkwe, C.; Nzali, S.; Mbouopda, A.; Ndifon, P.; Gaigneaux, E. Plasma-assisted synthesis of TiO₂ nanorods by gliding arc discharge processing at atmospheric pressure for photocatalytic applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2013**, 33, doi:10.1007/s11090-013-9455-7.
110. Boyom-Tatchemo, F.W.; Devred, F.; Ndiffo-Yemeli, G.; Laminsi, S.; Gaigneaux, E.M. Plasma-induced redox reactions synthesis of nanosized α -, γ - and δ -MnO₂ catalysts for dye degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 260, 118159, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118159>.
111. Fomekong, R.L.; Tsohnang, P.K.; Magnin, D.; Hermans, S.; Delcorte, A.; Ngolui, J.L. Coprecipitation of nickel zinc malonate: A facile and reproducible synthesis route for Ni_{1-x}Zn_xO nanoparticles and Ni_{1-x}Zn_xO/ZnO nanocomposites via pyrolysis. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, 230, 381-389.
112. Lontio Fomekong, R.; Ngolui Lambi, J.; Ebede, G.R.; Kenfack Tsohnang, P.; Tedjieukeng Kamta, H.M.; Ngnintedem Yonti, C.; Delcorte, A. Effective reduction in the nanoparticle sizes of NiO obtained via the pyrolysis of nickel malonate precursor modified using oleylamine surfactant. *Journal of Solid State Chemistry* **2016**, Medium: X; Size: page(s) 137-142.
113. Kamta, H.; Kenfack Tsohnang, P.; Lontio Fomekong, R.; Etape, E.; Joy, P.; Delcorte, A.; Lambi, J. Structural characterization and magnetic properties of undoped and copper-doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by the octanoate coprecipitation route at very low dopant concentrations. *RSC Advances* **2018**, 8, 38621-38630, doi:10.1039/C8RA08532C.
114. Cottrell, R.C. Introduction: nutritional aspects of palm oil. *The American journal of clinical nutrition* **1991**, 53, 989S-1009S.
115. Pantzaris, T.; Ahmad, M.J. Properties and utilization of palm kernel oil. *Palm Oil Developments* **2001**, 35, 19-23.
116. Kapseu, C. Production, analyse et applications des huiles végétales en Afrique. *Oléagineux, Corps gras, Lipides* **2009**, 16, 215-229, doi:10.1051/ocl.2009.0280.
117. Ndjogui, E.; Nkongho, R.; S, R.; Feintrenie, L.; Patrice, L. Historique du secteur palmier à huile au Cameroun; 2014.
118. Dronne, Y. L'huile de palme dans le marché mondial : productions et échanges. *Oléagineux, Corps gras, Lipides* **2005**, 12, 98-106, doi:10.1051/ocl.2005.0098.
119. Ngom, E.; Ndjogui, E.; Nkongho, R.; Iyabano, A.; Levang, P.; Iii, L.; Feintrenie, L. Diagnostic du secteur élœicole au Cameroun; 2014.
120. Estrellie, M.O.S. Huile de palmiste traditionnelle: utilisation sur la peau dans un but esthétique et thérapeutique au Gabon. Thèse de doctorat en pharmacie, Université de Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal, 2003.
121. COMMISSION, C.A. Report of the sixteenth session of the codex committee on fats and oils; Rome, Italy, 1999.
122. Macaire, W.H.; Bernard, T.; Noel, T.; Felicite, T.M.; César, K.; Michel, L.; Jacques, F. Extraction of palm kernel oil in Cameroon: Effects of kernels drying on the oil quality. *Journal of Food Technology* **2010**, 8, 1-7.
123. Norazura Aila Mohd, H.; Noor Lida Habi Mat, D. Usage of palm oil, palm kernel oil and their fractions as confectionery fats. *Journal of Oil Palm Research* **2017**, 29, 301-310.
124. Chikazumi, S.G.C.D.C.S. Physics of ferromagnetism. **1997**.

Références Bibliographiques

125. Fruchart, D.; Fruchart, R.; Heritier, P.; Kanematsu, K.; Madar, R.; Misawa, S.; Nakamura, Y.; Webster, P.; Ziebeck, K.R.A. *Magnetic Properties of Metals*. 1991; pp. 186-249.
126. Buschow, K.H.J. *Handbook of magnetic materials*, North-Holland. Amsterdam **2013**, 21.
127. Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*; Wiley: 1999.
128. Sirdeshmukh, D.B.; Sirdeshmukh, L.; Subhadra, K.G.; Sunandana, C.S. *Electrical, electronic and magnetic properties of solids*; Springer International Publishing: 2014.
129. Goldman, A. *Modern ferrite technology*; Springer Science & Business Media: 2006.
130. Néel, L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. *J. Phys. Radium* **1954**, 15, 225-239, doi:10.1051/jphysrad:01954001504022500.
131. Folch, J.; Lees, M.; Stanley, G.S. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *Journal of biological chemistry* **1957**, 226, 497-509.
132. Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Grosvenor, A.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* **2011**, 257, 2717-2730, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
133. Nickolov, Z.; Georgiev, G.; Stoilova, D.; Ivanov, I. Raman and IR study of cobalt acetate dihydrate. *Journal of Molecular Structure* **1995**, 354, 119-125, doi:[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)08877-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08877-X).
134. Deacon, G.B.; Phillips, R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews* **1980**, 33, 227-250, doi:[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80455-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5).
135. Hassim, N.A.M.; Dian, L. Usage of palm oil, palm kernel oil and their fractions as confectionery fats. *Journal of Oil Palm Research* **2017**, 29, 301-310.
136. Blakemore, J.D.; Gray, H.B.; Winkler, J.R.; Müller, A.M. Co₃O₄ nanoparticle water-oxidation catalysts made by pulsed-laser ablation in liquids. *ACS Catalysis* **2013**, 3, 2497-2500, doi:10.1021/cs400639b.
137. Gawali, S.R.; Gandhi, A.C.; Gaikwad, S.S.; Pant, J.; Chan, T.S.; Cheng, C.L.; Ma, Y.R.; Wu, S.Y. Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic Co(3)O(4) nanoparticles: a thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties. *Sci Rep* **2018**, 8, 249, doi:10.1038/s41598-017-18563-9.
138. Rashad, M.; Rüsing, M.; Berth, G.; Lischka, K.; Pawlis, A. CuO and Co₃O₄ nanoparticles: Synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 714853, doi:10.1155/2013/714853.
139. Gawali, S.R.; Gandhi, A.C.; Gaikwad, S.S.; Pant, J.; Chan, T.-S.; Cheng, C.-L.; Ma, Y.-R.; Wu, S.Y. Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic Co₃O₄ nanoparticles: a thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties. *Scientific Reports* **2018**, 8, 249, doi:10.1038/s41598-017-18563-9.
140. Casella, I.G.; Guascito, M.R. Anodic electrodeposition of conducting cobalt oxyhydroxide films on a gold surface. XPS study and electrochemical behaviour in neutral and alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 476, 54-63, doi:[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00366-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00366-6).
141. McIntyre, N.S.; Cook, M.G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Analytical Chemistry* **1975**, 47, 2208-2213, doi:10.1021/ac60363a034.
142. Yang, J.; Liu, H.; Martens, W.N.; Frost, R.L. Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 111-119.

Références Bibliographiques

143. Jacobs, J.P.; Maltha, A.; Reintjes, J.G.H.; Drimal, J.; Ponec, V.; Brongersma, H.H. The surface of catalytically active spinels. *Journal of Catalysis* **1994**, *147*, 294-300, doi:10.1006/jcat.1994.1140.
144. Omata, K.; Takada, T.; Kasahara, S.; Yamada, M. Active site of substituted cobalt spinel oxide for selective oxidation of CO/H₂. Part II. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *146*, 255-267, doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00151-2).
145. Shelef, M.; Wheeler, M.A.Z.; Yao, H.C. Ion scattering spectra from spinel surfaces. *Surface Science* **1975**, *47*, 697-703, doi:10.1016/0039-6028(75)90218-6.
146. Brundle, C.; Chuang, T.; Wandelt, K. Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron. *Surface Science* **1977**, *68*, 459-468.
147. Graat, P.C.; Somers, M.A. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra. *Applied Surface Science* **1996**, *100*, 36-40.
148. Delcorte, A.; Leblanc, C.; Poleunis, C.; Hamraoui, K. Computer Simulations of the Sputtering of Metallic, Organic, and Metal–Organic Surfaces with Bin and C60 Projectiles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 2740–2752, doi:10.1021/jp308411r.
149. Roth, W. The magnetic structure of Co₃O₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1964**, *25*, 1-10.
150. Chen, Y.H.; Zhou, J.F.; Mullarkey, D.; O'Connell, R.; Schmitt, W.; Venkatesan, M.; Coey, M.; Zhang, H.Z. Synthesis, characterization and magnetic properties of ultrafine Co₃O₄ octahedra. *AIP Advances* **2015**, *5*, 087122, doi:10.1063/1.4928494.
151. Ambrose, T.; Chien, C. Finite-size effects and uncompensated magnetization in thin antiferromagnetic CoO layers. *Physical review letters* **1996**, *76*, 1743.
152. He, L.; Chen, C.; Wang, N.; Zhou, W.; Guo, L. Finite size effect on Néel temperature with Co₃O₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 103911.
153. Tüysüz, H.; Salabas, E.L.; Bill, E.; Bongard, H.; Spliethoff, B.; Lehmann, C.W.; Schüth, F. Synthesis of hard magnetic ordered mesoporous Co₃O₄/CoFe₂O₄ nanocomposites. *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2493-2500, doi:10.1021/cm3005166.
154. Benitez, M.J.; Petravic, O.; Salabas, E.L.; Radu, F.; Tüysüz, H.; Schüth, F.; Zabel, H. Evidence for core-shell magnetic behavior in antiferromagnetic Co₃O₄ nanowires. *Phys Rev Lett* **2008**, *101*, 097206, doi:10.1103/PhysRevLett.101.097206.
155. Li, W.; Wang, Y.; Cui, X.Y.; Yu, S.; Li, Y.; Hu, Y.; Zhu, M.; Zheng, R.; Ringer, S.P. Crystal facet effects on nanomagnetism of Co₃O₄. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10*, 19235-19247, doi:10.1021/acsami.8b03934.
156. THOLENCE, J., L.; TOURNIER, R. Susceptibility and remanent magnetization of a spin glass. *J. Phys. Colloques* **1974**, *35*, C4-229-C224-235.
157. Maurer, T.; Zighem, F.; Ott, F.; Chaboussant, G.; André, G.; Soumare, Y.; Piquemal, J.-Y.; Viau, G.; Gatel, C. Exchange bias in Co/CoO core-shell nanowires: Role of antiferromagnetic superparamagnetic fluctuations. *Physical Review B* **2009**, *80*, 064427, doi:10.1103/PhysRevB.80.064427.
158. Tian, Y.F.; Ding, J.F.; Lin, W.N.; Chen, Z.H.; David, A.; He, M.; Hu, W.J.; Chen, L.; Wu, T. Anomalous exchange bias at collinear/noncollinear spin interface. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1094, doi:10.1038/srep01094.
159. Karthik, K.; Selvan, G.K.; Kanagaraj, M.; Arumugam, S.; Jaya, N.V. Particle size effect on the magnetic properties of NiO nanoparticles prepared by a precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 181-184, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.033>.
160. Montenegro, F.; Rezende, S.; Coutinho-Filho, M. Random field to spin glass crossover behavior in the random magnet Fe_xZn_{1-x}F₂. *Revista Brasileira de Física* **1991**, *21*.

Références Bibliographiques

161. Pauly, M. Structuration de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer en films et étude de leurs propriétés magnétiques et de magnéto-transport. Thèse de doctorat en Chimie physique, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2010.
162. Yoshikawa, H.; Hayashida, K.; Kozuka, Y.; Horiguchi, A.; Awaga, K.; Bandow, S.; Iijima, S. Preparation and magnetic properties of hollow nano-spheres of cobalt and cobalt oxide: Drastic cooling-field effects on remnant magnetization of antiferromagnet. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5287-5289, doi:10.1063/1.1827329.
163. Mousavand, T.; Naka, T.; Sato, K.; Ohara, S.; Umetsu, M.; Takami, S.; Nakane, T.; Matsushita, A.; Adschiri, T. Crystal size and magnetic field effects in Co_3O_4 antiferromagnetic nanocrystals. *Physical Review B* **2009**, *79*, 144411, doi:10.1103/PhysRevB.79.144411.
164. Zhang, Y.; Yang, Z.; Zhu, B.-P.; Ou-Yang, J.; Xiong, R.; Yang, X.-F.; Chen, S. Exchange bias effect of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.09, 0.14$ and 0.27). *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *514*, 25-29, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.077>.
165. Bhowmik, R.N.; Vasanthi, V.; Poddar, A. Alloying of Fe_3O_4 and Co_3O_4 to develop $\text{Co}_{3x}\text{Fe}_{3(1-x)}\text{O}_4$ ferrite with high magnetic squareness, tunable ferromagnetic parameters, and exchange bias. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *578*, 585-594, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.160>.
166. Saravani, H.; Khajehali, M. Synthesis and characterization of lanthanum oxide and lanthanum oxide carbonate nanoparticles from thermalizes of $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ complex. *Oriental Journal of Chemistry* **2015**, *31*, 2351-2357, doi:10.13005/ojc/310464.
167. Ghiasi, M.; Malekzadeh, A. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of lanthanum oxy-carbonate, lanthanum oxide and lanthanum hydroxide nanoparticles. *Superlattices and Microstructures* **2015**, *77*, 295-304.
168. Natile, M.M.; Ugel, E.; Maccato, C.; Glisenti, A. LaCoO_3 : Effect of synthesis conditions on properties and reactivity. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *72*, 351-362, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.011>.
169. Junwu, Z.; Xiaojie, S.; Yanping, W.; Xin, W.; Xujie, Y.; Lude, L. Solution-phase synthesis and characterization of perovskite LaCoO_3 nanocrystals via a co-precipitation route. *Journal of Rare Earths* **2007**, *25*, 601-604, doi:[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60570-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60570-5).
170. Mehdizadeh, P.; Masjedi-Arani, M.; Salavati-Niasari, M. Green solid-state fabrication of new nanocomposites based on La-Fe-O nanostructures for electrochemical hydrogen storage application. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 17253-17266, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.164>.