

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

MINISTÈRE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace-Work-Fatherland

MINISTRY OF HIGHER EDUCATION

UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I

HIGHER TEACHER TRAINING
COLLEGE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Laboratoire de Chimie des matériaux de l'École Normale Supérieure, Yaoundé
Materials Chemistry Laboratory of Higher Teacher Training College, Yaoundé

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES
NANOPARTICULES DE COBALTITE (Co_3O_4) À
PARTIR DU MALONATE ET DU MALONATE-
OLEYLAMINE DE COBALT(II)**

Mémoire présenté au Département de Chimie de l'École Normale Supérieure
de Yaoundé en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur de
l'Enseignement Secondaire, Deuxième Grade (D.I.P.E.S. II) en Chimie

Présenté Par:

SUENOU Ernest

Licence en Chimie

Matricule : 10T0395

Sous la direction du :

Pr. LAMBI John NGOLUI

Ph.D. (Ife), CChem., MRSC

Associate Professor

E.N.S Yaoundé

Juin 2016

DÉDICACES

À

mes parents,

NKANYUM SUENOU Marcel et KENMOE Yvette

et

mes frères

GUEWOU NKANYUM Blaise Moïra et MAPOUXI WABE Loïc Martial



Je soussigné, **Pr. LAMBI John NGOLUI**, certifie que le mémoire intitulé « **SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES DE COBALTITE (Co_3O_4) À PARTIR DU MALONATE ET DU MALONATE-OLEYLAMINE DE COBALT(II)** » est le travail original de **SUENOU Ernest** réalisé dans le Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'École Normale Supérieure, Université de Yaoundé I, sous ma supervision.

Pr. LAMBI John NGOLUI

Ph. D. (Ife), CChem, MRSC

Associate Professor

Department of chemistry

E.N.S Yaoundé

University of Yaoundé I

REMERCIEMENTS

À la fin de ce travail, je désire particulièrement remercier :

- ❖ **Pr. LAMBI John NGOLUI** pour m'avoir d'une part accepté avec enthousiasme et sans réserve dans son équipe de recherche, et d'autre part pour m'avoir prodigué des conseils et des enseignements très enrichissants;
- ❖ Tous les enseignants du Département de Chimie et de Physique de l'ENS de Yaoundé pour la formation qu'ils m'ont donnée, en particulier le chef de département, **professeur FON ABI Charles** pour les cours dispensés avec un charisme exceptionnel ;
- ❖ Les membres du jury : **Pr. NJOPWOUO Daniel** (professeur) ; **Pr. FON ABI Charles** (M.C.) et **Pr. LAMBI John NGOLUI** (M.C.) pour avoir acceptés de juger ce travail.
- ❖ L'équipe du Laboratoire de Chimie des matériaux de L'ENS : les docteurs **LONTIO FOMEKONG Roussin** et **KENFACK TSOBNANG Patrice** pour leurs instructions et leur sympathie qui font de ce laboratoire un lieu de travail agréable; les doctorants, **TEDJIEUKENG KAMTA Hypolite Mathias** et **NGNINTEDEM YONTI Cédrik** pour le temps qu'ils m'ont accordé et pour leur tempérament énergétique communicatif bien utile, ainsi que pour leurs conseils et leur collaboration.
- ❖ Mes camarades de laboratoire avec qui j'ai passé plus d'une année : **TOUPKA ABDOU Azizi** et **MAMA ELOUNDOU Germain Siril**. Sans oublier **TIENTCHEU Béatrice Clémence** ; **CHEBOU Abigaëlle** ; **NOUEMSI TAMO Nadège**, **NDEM MBANG Thierry Stéphane**, et **ZANGHO DOUNGUE TSAFACK Linda**.
- ❖ Tous mes camarades de chimie 5 de la 55^{ème} promotion de l'ENS de Yaoundé pour leur encouragement.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACES	ii
CERTIFICATION	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE	1
1.1 Introduction générale.....	2
1.1.1 Motivation, justification et problématique de ce travail	2
1.1.2 Objectifs du travail.....	3
1.1.3 Méthodologie de recherche	3
1.1.4 Plan du travail	4
1.2 Revue de la littérature	5
1.2.1 Les oxydes métalliques	5
1.2.2 Les malonates métalliques	6
1.2.3 La précipitation	8
1.2.4 La méthode sol-gel.....	8

1.2.5	L'oleylamine	10
1.2.6	Malonate-oleylamine de métal : travaux antérieurs.....	12
1.2.7	L'analyse thermique.....	12
1.2.8	Revue des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail	14
CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE		16
2.1	Matériel et réactifs utilisés.....	17
2.1.1	Matériel	17
2.1.2	Réactifs utilisés	17
2.2	Synthèse des différents malonates	18
2.2.1	Synthèse du Cobalt (II) malonate	18
2.2.2	Synthèse du Cobalt (II) malonate – Oleylamine (CoMal – OAm).....	19
2.3	Caractérisation des malonates synthétisés.....	20
2.3.1	Tests de solubilité.....	20
2.3.2	Analyses élémentaires.....	20
2.3.3	Changement de phase.....	21
2.3.4	La thermogravimétrie.....	22
2.4	Décomposition des précurseurs et analyse des produits de décomposition.....	24
2.4.1	Décomposition thermique	24
2.4.2	Analyse des produits de décomposition.....	24
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		26
3.1	Présentation et description du cobalt(II) malonate et du cobalt(II) malonate – oleylamine synthétisés.....	27
3.2	Caractérisation des malonates métalliques synthétisés.....	29

3.2.1	Tests de solubilité.....	29
3.2.2	Analyse par infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)	30
3.2.3	Analyses élémentaires du CoMal et du CoMal – OAm	34
3.2.4	Données thermogravimétriques	35
3.2.5	Étude du changement de phase	39
3.3	Analyse des résidus inorganiques	41
3.3.1	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	41
3.3.2	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	45
	INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE	47
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	48
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50
	ANNEXE.....	55

RÉSUMÉ

Dans ce travail, les nanoparticules de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (cobaltite) ont été synthétisées par décomposition thermique sous air de deux précurseurs: le cobalt(II) malonate et le cobalt(II) malonate - oleylamine. Le cobalt(II) malonate a été obtenu par précipitation en solution aqueuse tandis que le cobalt(II) malonate-oleylamine a été obtenu par une simple modification du cobalt(II) malonate. Les précurseurs ainsi synthétisés ont été caractérisés par le test de solubilité, l'analyse élémentaire (métallique), le changement de phase, l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les résultats obtenus montrent que le précurseur cobalt(II) malonate est un composé constitué du cobalt et du ligand malonate alors que dans le cas du précurseur cobalt(II) malonate-oleylamine il y a le métal, cobalt, et les ligands malonate et oleylamine. Les produits de décomposition thermique de ces précurseurs ont été caractérisés par la diffraction des rayons x (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats indiquent que le produit de décomposition obtenu est la cobaltite (Co_3O_4) de forme plus ou moins sphérique, quel que soit le précurseur utilisé. La MEB a montré que les tailles moyennes des particules sont à l'échelle nanométrique : 79,4 nm et 93,11 nm respectivement, pour les cas sans oleylamine et avec oleylamine. On a aussi constaté que la présence de l'oleylamine dans le précurseur limite considérablement l'agglomération des particules. Ceci pourrait avoir beaucoup de conséquences sur les propriétés du matériau final.

Mots clés: précipitation, précurseur cobalt(II) malonate-oleylamine, décomposition thermique, cobaltite, nanoparticules.

ABSTRACT

In this work, the nanoparticles of the cobalt oxide Co_3O_4 (cobaltite) were synthesized via thermal decomposition in air of the corresponding precursors: cobalt(II) malonate and cobalt(II) malonate-oleylamine. The cobalt(II) malonate was obtained by precipitation in aqueous medium while the cobalt(II) malonate-oleylamine was obtained by a simple modification of the former. The precursors so obtained were characterized by solubility tests, elementary (metal) analysis, phase change, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the thermogravimetric analysis (TGA).

The results obtained show that the cobalt(II) malonate is a compound consisting of the metal, cobalt, and the malonate ligand whereas the cobalt(II) malonate-oleylamine consists of the central metal, cobalt(II) surrounded by the malonate and oleylamine ligands. The products of thermal decomposition of these precursors were characterized by X-ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results show the product of thermal decomposition obtained is cobaltite (Co_3O_4), with a more or less spherical shape irrespective of the precursor used. SEM showed that the average particle sizes are of nano-scale: 79.4 nm and 93.11 nm respectively, without and with oleylamine. In addition, it is evident that presence of oleylamine in the precursor reduces considerably the possibility of particle agglomeration. This phenomenon could have far-reaching consequences on the properties of the final product.

Keywords: precipitation, cobalt(II) malonate-oleylamine precursor, thermal decomposition, cobaltite, nanoparticles.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- ❖ ATG : Analyse Thermogravimétrique ;
- ❖ Cf. : Confère ;
- ❖ CoMal : Cobalt(II) malonate ;
- ❖ CoMal-OAm : Cobalt(II) malonate – oleylamine ;
- ❖ DRX : Diffraction des Rayons X;
- ❖ DTG : *Differential Thermal Gravimetry*;
- ❖ FTIR : *Fourier Transform Infra-Red*;
- ❖ IUPAC : *International Union for Pure and Applied Chemistry*;
- ❖ MEB : Microscopie électronique à balayage
(*SEM : Scanning Electron Microscopy*) ;
- ❖ MOCVD : *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*;
- ❖ OAm : Oleylamine ;
- ❖ SDTA : *Single Differential Thermal Analysis*;

LISTE DES FIGURES

Figure 1	: Structure de l'acide malonique (a) et de l'ion malonate (b).....	6
Figure 2	: Structure plane (a) et détaillée (b) de l'oleylamine.	10
Figure 3	: Spectre FTIR de l'oleylamine.	11
Figure 4	: Principe de la diffraction des rayons X par la matière cristallisée.....	14
Figure 5	: Dispositif de synthèse par précipitation et sol-gel.	20
Figure 6	: Dispositif de prise du point de fusion.	21
Figure 7	: Dispositif de décomposition dans le chauffe ballon.	22
Figure 8	: Dispositif d'analyse thermogravimétrique.	23
Figure 9	: Four cylindrique.	24
Figure 10	: Poudre de CoMal.....	27
Figure 11	: Poudre de CoMal-OAm 10 mL.....	27
Figure 12	: Poudre de CoMal-OAm 20 mL.....	28
Figure 13	: Diagramme d'éclatement des cinq orbitales d dans des champs ligandaires octaédrique et tétraédrique de l'ion cobalt(II) dans le malonate (champ faible).	28
Figure 14	: Diagramme d'éclatement des cinq orbitales d dans des champs ligandaires octaédrique et tétraédrique de l'ion cobalt(II) dans les malonates-oleylamine (champ fort).	29
Figure 15	: Spectre FTIR du CoMal.....	31
Figure 16	: Spectre FTIR du CoMal – OAm 10 mL.....	32
Figure 17	: Spectre FTIR du CoMal – OAm 20 mL.....	32

Figure 18 : Superposition des spectres FTIR du CoMal, du CoMal-OAm (10 mL) et du CoMal-OAm (20 mL).....	33
Figure 19 : Thermogramme du CoMal sous air dans une plage de 25,6 - 890,01 °C	36
Figure 20 : Thermogramme du CoMal sous air dans une plage de 64,7 – 500 °C.	36
Figure 21 : Thermogramme du CoMal-OAm sous air dans une plage de 25,3517 - 878,04 °C	37
Figure 22 : Thermogramme regroupant le CoMal et le CoMal-OAm (10 mL).	37
Figure 23 : Thermogramme du CoMal-OAm (10 mL) sous air dans une plage de 64,7 à 500 °C.....	38
Figure 24 : Thermogramme du CoMal-OAm (20 mL) sous air dans une plage de 69,1 à 750 °C.....	38
Figure 25 : Diffractogramme des nanomatériaux de Co_3O_4 provenant de la décomposition du CoMal à 500 °C.....	42
Figure 26 : Diffractogramme des nanomatériaux de Co_3O_4 issus de la décomposition sous air du CoMal-OAm 20 mL à 500 °C.	43
Figure 27 : Diffractogramme des nanomatériaux de Co_3O_4 issus de la décomposition sous air du CoMal-OAm 20 mL à 500 °C.	43
Figure 28 : Image MEB (SEM) des nanoparticules de Co_3O_4 issus du CoMal.	46
Figure 29 : Image MEB (SEM) des nanoparticules de Co_3O_4 issus du CoMal-OAm 10 mL.	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	: Paramètres physicochimiques de l'oleylamine	11
Tableau 2	: Techniques d'analyses thermiques.....	13
Tableau 3	: Liste des produits utilisés.	17
Tableau 4	: Rendement des différentes réactions.....	29
Tableau 5	: Résultats des tests de solubilité des composés synthétisés.	30
Tableau 6	: Bandes d'absorption FTIR du CoMal.	31
Tableau 7	: Bandes d'absorption FTIR du CoMal – OAm	33
Tableau 8	: Taux métallique dans le CoMal et dans le CoMal-OAm (10 et 20 mL).	35
Tableau 9	: Analyse thermique du CoMal dans le chauffe ballon.	40
Tableau 10	: Analyse thermique du CoMal-OAm (10 mL) dans le chauffe ballon.....	40
Tableau 11	: Analyse thermique du CoMal-OAm (20 mL) dans le chauffe ballon.....	40
Tableau 12	: Résultats de la diffraction sur poudre des rayons X de Co_3O_4	44
Tableau 13	: Valeurs des paramètres des mailles de Co_3O_4	45
Tableau 14	: Données thermogravimétriques du CoMal sous air dans la plage	57
Tableau 15	: Données thermogravimétriques du CoMal sous air dans la plage 28-500 °C / Cameroun.	58
Tableau 16	: Données thermogravimétriques du CoMal-OAm (10 mL) sous air dans la plage 27,8 - 600 °C.....	59
Tableau 17	: Données thermogravimétriques du CoMal-OAm sous air dans la plage 25,3517 – 878,04 °C / Belgique.....	60
Tableau 18	: Données thermogravimétriques du CoMal-OAm (20 mL) sous air dans la plage 69,1 - 750 °C.....	61



CHAPITRE I :
INTRODUCTION GÉNÉRALE
ET
REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1.1 Motivation, justification et problématique de ce travail

Tout récemment, le développement des nanoparticules d'oxyde métallique a pris une place importante et une ampleur considérable dans la science des matériaux (Farhadi, 2013). Ceci est dû à de nombreuses propriétés qu'elles possèdent à savoir: des propriétés magnétiques, électriques, optiques et catalytiques (Comoton, 1996). A cause de ces propriétés intéressantes, elles sont applicables dans divers champs, tels que la photo-électricité, la catalyse, les céramiques, etc. (Kang, 2010). La morphologie et la taille des matériaux dépendent de plusieurs facteurs à l'instar de la méthode de synthèse. Ainsi, plusieurs voies de synthèses ont été développés :la méthode solvo/hydrothermal (Zhang X. , 2010), le processus par sol-gel, la précipitation (Wang, 2010), le procédé mécano-chimique, l'oxydation-réduction et la combustion des polymères (Fernandez-Osorio, 2009), la méthode par l'intermédiaire d'un mélange de surfactants (Wang, 2010) suivi d'une décomposition thermique (Bhattacharjee, 2012), la méthode sonochimique (*sonochemical method*) (Kumar, 2000), la synthèse assistée par micro-ondes (*microwave-assisted synthesis*) (Bhatt, 2011). Notre laboratoire utilise la précipitation pour synthétiser les oxydes métalliques par métathèse. En effet, c'est une méthode moins coûteuse, qui se fait à basse température et à l'air libre. Les agents précipitant habituellement utilisés à cet effet sont : le dithiocarbamate et l'acétylacétonate. Récemment notre laboratoire a commencé à utiliser l'acide malonique comme nouvel agent précipitant. En effet, c'est un produit accessible et peu coûteux sur le marché, et qui possède en outre les mêmes fonctionnalités que l'acide oxalique très longtemps utilisé dans la littérature. Les nanoparticules d'oxyde de cobalt ayant déjà été synthétisées par la méthode de précipitation dans notre équipe de recherche, l'innovation dans notre travail réside sur l'utilisation de l'oleylamine comme surfactant.

La **problématique** de ce travail a été d'étudier l'influence du surfactant oleylamine sur le produit de décomposition.

La **motivation** de ce travail vient non seulement du besoin de produire les nanoparticules d'oxyde de cobalt ayant des propriétés particulières, mais aussi de donner un essor à l'utilisation du ligand malonate qui, pour une raison qu'on ignore est jusqu'ici peu utilisé dans la littérature.

1.1.2 Objectifs du travail

Les objectifs que vise ce travail sont de deux types : les objectifs à court terme et l'objectif à long terme.

❖ Objectifs à court terme

Dans ce travail nous visons à court échéance de :

- Synthétiser les précurseurs cobalt(II) malonate simple et cobalt(II) malonate modifiés par l'oleylamine ;
- Caractériser les précurseurs synthétisés;
- Décomposer les précurseurs et analyser les produits de décomposition ;
- Étudier l'effet du surfactant oleylamine sur le produit de décomposition.

❖ Objectif à long terme

A long terme nous comptons d'une part déposer les couches minces de cobaltite en employant la technique MOCVD et d'autre part de voir l'effet de l'oleylamine sur les propriétés magnétiques et les propriétés de détecteurs à gaz des oxydes synthétisés.

1.1.3 Méthodologie de recherche

La démarche à suivre est la suivante :

- Les malonates métalliques seront synthétisés par métathèse en solution aqueuse ; les complexes obtenus seront mélangés à l'oleylamine à différentes proportions ;
- Les précurseurs cobalt(II) malonate simple et cobalt(II) malonate-oleylamine seront caractérisés par les tests de solubilité, l'analyse élémentaire métallique, la spectroscopie IR, et par analyse thermique (changement de phase et thermogravimétrie) ;
- La décomposition des précurseurs sera faite dans un four cylindrique à 500 °C et les produits de décomposition seront analysés par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

1.1.4 Plan du travail

Ce travail est reparti en trois chapitres et une conclusion générale;

Le chapitre 1 intitulé «introduction générale et revue de la littérature», présente la problématique, la motivation, la justification, les objectifs, la méthodologie et les généralités de ce travail.

Le chapitre 2 décrit le matériel et les réactifs utilisés, et donne les procédures de synthèse, de caractérisation, de décomposition thermique à l'air libre et d'analyse des produits de décomposition des différents malonates métalliques.

Le chapitre 3 présente les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

1.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.2.1 Les oxydes métalliques

1.2.1.1 Généralités sur les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des composés principalement constitués d'atomes d'oxygène et d'un ou plusieurs types de métal. Ce sont des composés largement utilisés comme catalyseur. Les oxydes métalliques et en l'occurrence leurs nanoparticules peuvent être considérés comme de bon candidat pour le marquage cellulaire, ceci parce qu'ils sont des semi-conducteurs fluorescents à faible toxicité et à une photo-stabilité élevée (cas de ZnO) (Dazzazi, 2013). En outre, les oxydes métalliques présentent généralement des propriétés optiques, magnétiques, acides et basiques, ce qui fait d'eux des systèmes appropriés pour être utilisés comme support pour les catalyseurs métalliques très dispersés, ou comme précurseurs de phase métallique ou chlorure ou sulfure (Fierro, 2005). Ils ont en outre des propriétés très intéressantes en industrie (électronique, pharmaceutique...) telles que : la semi-conductivité, la supraconductivité, l'anticorrosion et les propriétés laser (Comoton, 1996).

1.2.1.2 Les oxydes de cobalt

Le cobalt comporte trois types d'oxydes. On distingue à cet effet l'oxyde de cobalt(II) ; l'oxyde de cobalt(III) et l'oxyde de cobalt (II, III) (Sinkó, 2011).

- ❖ **L'oxyde de cobalt (II, III)**, encore appelé **cobaltite**, est un composé chimique de formule brute Co₃O₄. Il s'agit d'un solide noir, qui cristallise dans la structure cubique face centrée et a pour groupe spatiale Fd3m d'après le fichier JCPDS No.78-1969). C'est la forme la plus stable des oxydes de cobalt (Farhadi, 2013). On l'obtient par chauffage de l'oxyde de cobalt(II) CoO à l'air libre entre 400 °C – 500 °C : $6 \text{ CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Co}_3\text{O}_4$.
- ❖ **L'oxyde de cobalt(III)** est un composé chimique de formule Co₂O₃. Il s'agit d'un solide cristallisé se présentant sous la forme d'une poudre grise sombre pratiquement insoluble dans l'eau et qui se décompose au-dessus de 895 °C en oxygène O₂ pour donner les autres oxydes de cobalt. Il en existe un monohydrate

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de couleur brune, qui se forme en solution basique à partir de l'hydroxyde de cobalt(II) ($\text{Co}(\text{OH})_2$) par exposition à l'air libre et, plus rapidement, en présence d'oxydants tels que le chlore Cl_2 , le brome Br_2 ou encore le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

- ❖ **L'oxyde de cobalt (II)** a pour formule brute « CoO ». Il est généralement sous forme de cristaux rouge-vert-olive ou de poudre grise noire. C'est un maillon essentiel dans la production industrielle des émaux, des glaçures bleus, et dans la production chimique des sels de cobalt (Mbebi, 2014).

1.2.2 Les malonates métalliques

1.2.2.1 Généralité sur les métaux-malonates

Les malonates sont des composés organiques anioniques comportant une double fonction carboxylate (COO^-). Ils sont issus de la déprotonation de l'acide malonique dont la structure est représentée par la figure (1).



Figure 1 : Structure de l'acide malonique (a) et de l'ion malonate (b).

Les métaux-malonates sont donc en réalité des sels d'acide malonique. Ils ont pour formule générale $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{M} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, où M= métal (Na, K, Cu, Zn, Co, Ni ...) et x représente le nombre de molécules d'eau utilisées (Ebede, 2015). On distingue deux classes de métaux malonates: les métaux-malonates simples et les métaux malonates mixtes.

- ❖ **Les métaux malonates simples** sont obtenus par fixation de l'ion métallique par le ligand malonate via une liaison de coordination. Cette réaction peut prendre quelques heures (Bickley, 1992). On trouve dans cette classe sodium, calcium, cuivre malonate, nickel malonate (Ebede, 2015) et le cobalt malonate (Mbebi, 2014) ...

- ❖ **Les métaux malonates mixtes** sont des composés chimiques de formule générale $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{M}_1\text{M}_2$, M_1 et M_2 étant deux métaux différents. On distingue dans cette classe les nickel-cobalt malonates et les nickel-cuivre malonates (Bickley, 1992).

1.2.2.2 Travaux antérieur sur les métaux malonates

Les malonates métalliques ont déjà été synthétisés puis caractérisés dans notre laboratoire. C'est le cas des complexes simples cobalt(II) malonate, nickel(II) malonate et mixtes cobalt(II)-nickel(II) malonate (Mbebi, 2014), et aussi des complexes nickel(II) malonate et nickel(II) malonate-oleylamine (Ebede, 2015).

Dans la littérature plusieurs malonates métalliques ont déjà été synthétisés et on peut citer à cet effet le cuivre(II) malonate, le zinc malonate et le cobalt(II) malonate (Niederberger, 2009).

1.2.2.3 Cobalt(II) malonate

Il est obtenu par fixation de l'ion cobalt(II) (Co^{2+}) sur le ligand malonate provenant de l'acide malonique. Il a pour formule $\text{Co}[\text{CH}_2(\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sivasankar & Govindarajan, 1996). Le cobalt malonate dihydrate cristallise dans un système monoclinique et perd ses deux molécules d'eau à environ 300 K pour donner un sel anhydre amorphe aux rayons X. En outre, sa décomposition thermique procède par un mécanisme auto-catalytique, en passant par une nucléation et une croissance d'un mélange mal cristallisé des différentes phases du produit (Galwey, 1974).

De nombreux auteurs ont rapporté la préparation du cobalt malonate simple par la méthode de précipitation. Cependant la croissance des cristaux par un procédé de gel se trouvent rarement dans la littérature. La technique de Gel offre les avantages de contrôler la croissance de la nucléation et la convection résultante en cristaux est de belle qualité (Mathew, 2008).

1.2.2.4 Travaux antérieur sur le cobalt(II) malonate

Le malonate de de cobalt a déjà été synthétisé par précipitation et par co-précipitation afin de déposer des couches minces (Mbebi, 2014), et d'étudier leurs propriétés pour un essor industriel plus prononcé (Niederberger, 2009).

1.2.3 La précipitation

La précipitation est une méthode permettant de faire précipiter un ou plusieurs ions métalliques par ajout d'un ou plusieurs ligands. Elle permet un contrôle facile de la taille, la forme et la composition des particules synthétisées (Kandpal, 2014). En effet, cette méthode dépend de plusieurs

❖ Facteurs influençant la précipitation :

- le pH du milieu,
- la température,
- la nature de l'agent précipitant,
- la concentration des réactifs initiaux.

❖ Intérêt de la précipitation : la synthèse se fait à l'air libre et à basse température.

En outre, un surfactant organique peut être utilisé durant la précipitation afin d'affiner la taille et la forme des nanoparticules et empêcher la formation des agrégats (Sinkó, 2011).

1.2.4 La méthode sol-gel

1.2.4.1 Caractéristiques de la méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxyde correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité (Dazzazi, 2013).

1.2.4.2 Étapes de préparation d'une poudre par sol-gel

On distingue quatre étapes de préparation d'une poudre par sol-gel (Ebede, 2015). Elles sont :

- ❖ Formation de la solution colloïdale ;
- ❖ Gélation de la solution colloïdale ;
- ❖ Évaporation de l'eau ;
- ❖ Calcination.

1.2.4.3 Principe de la technique sol-gel

La méthode sol-gel permet d'une part de réaliser « le sol » qui est une solution colloïdale stable renfermant des précurseurs moléculaires, et d'autre part d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de solidifier une structure en trois dimensions appelée « gel », au sein de laquelle réside le solvant initial (Brinker & Scherer, 1990). La méthode sol-gel permet de synthétiser un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C) (Papaefthymiou, 1997). Cette synthèse est effectuée à partir d'alcoolates de formule $\text{M}(\text{OR})_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau. Le processus se fait en deux étapes :

- ❖ L'hydrolyse des groupements alkyles ;
- ❖ La polymérisation (condensation) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

Un agent chélatant (ligand polydentate) est utilisé dans le cas des sols contenant des ions métalliques à grande coordinence qui sont la plupart du temps très réactifs vis à vis des réactions d'hydrolyse. Le rôle de cet agent est d'encombrer les groupes hydrolysables et par conséquent de ralentir les réactions d'hydrolyse-condensation. L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Pour un séchage traditionnel des gels à l'étuve ou à l'air libre, à une température proche de la température ambiante, l'élimination des solvants est beaucoup plus délicate (Collignon, 26 février 2008).

L'intérêt principal de cette méthode est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. On peut distinguer deux types principaux de

précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des alcoxydes (Brinker & Scherer, 1990). Un réseau tridimensionnel interconnecté et stable appelé « gel » est formé lorsque ces précurseurs se polymérisent ou s'agrègent. Cette voie conduit surtout à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel (Carpepineti & Giglio, 1993).

1.2.5 L'oleylamine

1.2.5.1 Définition

C'est un composé chimique de formule moléculaire brute $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$. Selon l'IUPAC, l'oleylamine a pour nom (Z)-Octadec-9-énylamine. C'est en fait une amine primaire du (9Z)-octadecene. C'est un composé polyvalent pouvant jouer le rôle de solvant, d'agent réducteur et de surfactant (Mourdikoudis & Liz-Marzán, 2013). Sa formule semi-développée est $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2)$. Sa structure chimique est décrite par la figure 2.

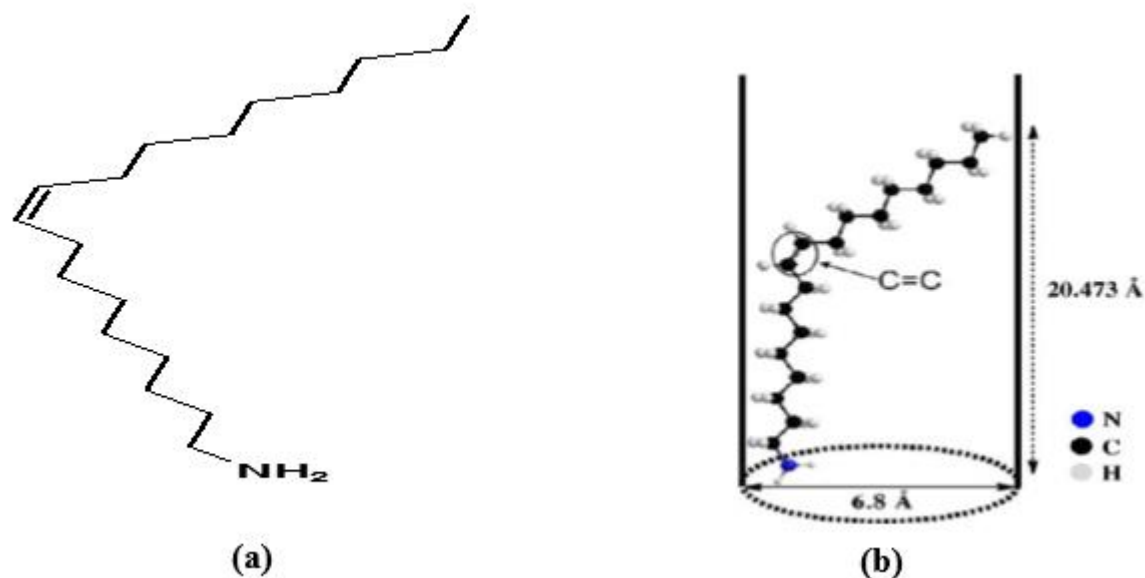


Figure 2 : Structure plane (a) et détaillée (b) de l'oleylamine.

1.2.5.2 Paramètres physicochimiques et caractéristiques de l'oleylamine

Il est peu coûteux et a une aptitude à former des complexes métal-Oleylamine (Mourdikoudis & Liz-Marzán, 2013). Le tableau 1 suivant résume quelques uns de ses paramètres physicochimiques.

Tableau 1 : Paramètres physicochimiques de l'oleylamine

Formule moléculaire	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$
Masse molaire	$267.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Apparence	Liquide claire, légèrement jaune (à température ambiante)
Densité	$0.813 \text{ g}/\text{cm}^3$
Point de fusion	$T < 21 \text{ }^\circ\text{C}$ ($70 \text{ }^\circ\text{F}$; 294 K)
Point d'ébullition	$364 \text{ }^\circ\text{C}$ ($687 \text{ }^\circ\text{F}$; 637 K)
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Point éclair	$154 \text{ }^\circ\text{C}$ ($309 \text{ }^\circ\text{F}$; 427 K)
Pureté maximale	70 % (SIGMA-ALDRICH)

Le spectre FTIR de l'oleylamine est donné par la figure 3 suivante (Mourdikoudis & Liz-Marzán, 2013):

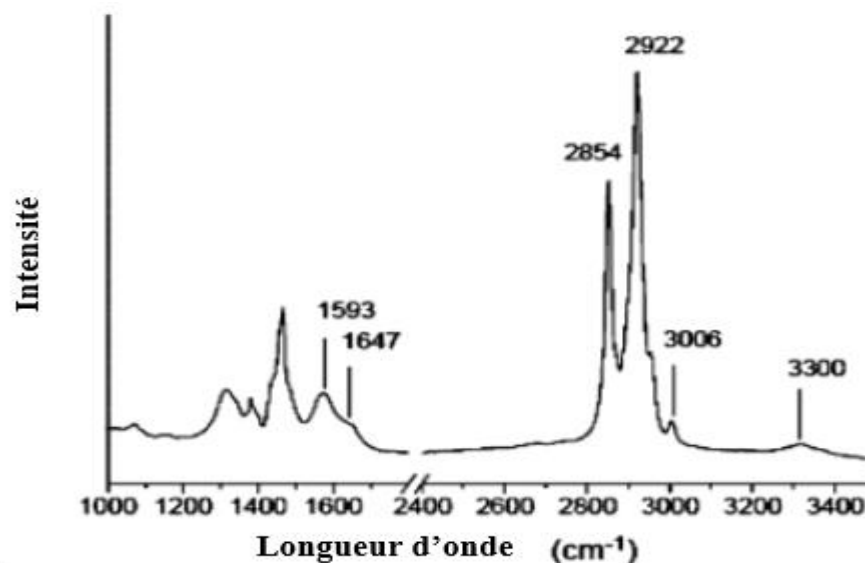


Figure 3 : Spectre FTIR de l'oleylamine.

1.2.6 Malonate-oleylamine de métal : travaux antérieurs

Les malonate-oleylamine de métaux ont déjà été synthétisés et publiés dans la littérature. Le cuivre(II) succinate-oleylamine a été utilisé pour la synthèse des nanoparticules d'oxyde de cuivre (Geetha, Autumn 2014). Le zinc succinate-oleylamine et le cobalt(II) succinate-oleylamine ont respectivement été utilisés pour synthétiser les nanocristaux d'oxyde de zinc et les nanoparticules d'oxyde de cobalt(II) (Niederberger, 2009).

Dans le Laboratoire de Chimie des Matériaux de l'école normale supérieure de Yaoundé le malonate-oleylamine de nickel a été synthétisé par la méthode sol-gel puis caractérisé et décomposé pour obtenir l'oxyde de nickel(II) (Ebede, 2015).

1.2.7 L'analyse thermique

1.2.7.1 Généralités

Le terme « analyse thermique » désigne un ensemble de techniques permettant d'étudier la variation ou le changement des propriétés (thermodynamique ou structurale) d'une substance sous l'effet de la température (Vallet, 1972). On dénombre plusieurs types d'analyse thermique, résumés ici dans le tableau 2, suivant la multiplicité des paramètres mis en jeu (Elliott, 1946). Dans ces travaux, nous utiliserons uniquement l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Tableau 2 : Techniques d’analyses thermiques.

Nom de la technique d’analyse	Grandeur mesurée en fonction de la température
Analyse thermodifférentielle (ATD)	<i>Caractéristique thermique : différence de température</i>
Calorimétrie différentielle à balayage	<i>Caractéristique thermique : enthalpie</i>
Analyse thermogravimétrique (ATG)	<i>Masse</i>
Analyse thermomécanique (ATM)	<i>Caractéristiques mécaniques</i>
Analyse mécanique dynamique(AMD)	<i>Caractéristiques mécaniques : raideur mécaniques, facteur d’amortissement...</i>
Analyse diélectrique ou analyse thermique diélectrique	<i>Caractéristique électrique : permittivité diélectrique</i>
Analyse des gaz émanants	<i>Produits gazeux de décomposition</i>
Thermosonitrie et thermocoustimétrie	<i>Caractéristiques acoustiques</i>
Thermoptométrie	<i>Caractéristiques optiques</i>

1.2.7.2 L’analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un gradient de température sous atmosphère contrôlée (Peter, 1991). Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température (Price, 2000). Comme les courbes de variations de poids sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont importantes. L'appareil se compose précisément (Kellouche, 2010) :

- ❖ d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon ;
- ❖ d'un four permettant de gérer la température ;
- ❖ d'un module de pesée (microbalance de laboratoire) ;
- ❖ d'un thermocouple pour mesurer la température.

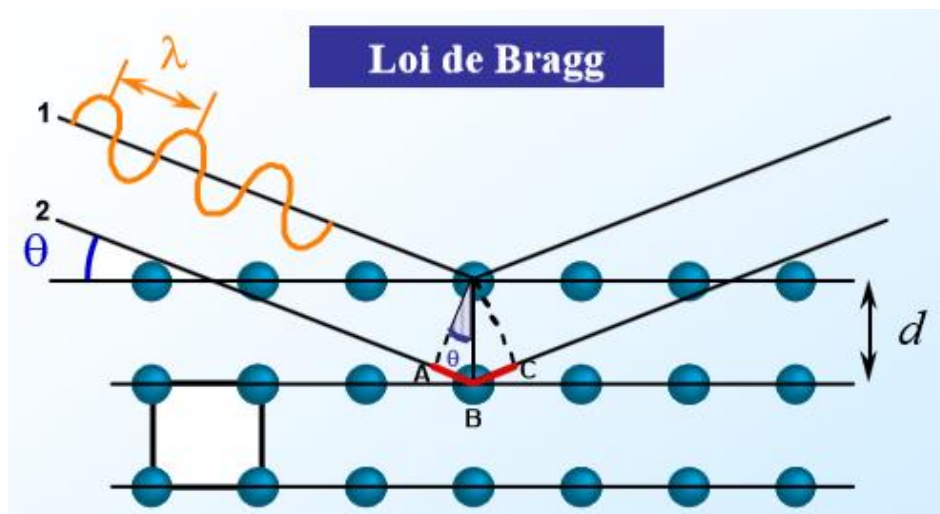
Toutefois, en thermogravimétrie, certaines difficultés sont rencontrées dans l’élaboration et l’interprétation des thermogrammes. On note à cet effet :

- Le manque de précision des mesures de masse et de température ;
- La difficulté de précision de l'environnement et le calibrage du dispositif utilisé (Vallet, 1972).

1.2.8 Revue des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail

1.2.8.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, pour une famille de plans $\{hkl\}$ d'un échantillon cristallin donné, caractérisée par une distance inter-réticulaire d_{hkl} , la diffraction n'a lieu que si la condition de Bragg est satisfaite, i.e $d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$, où n est l'ordre de diffraction ($n \in \mathbb{N}$), θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde. La figure 4 décrit schématiquement le principe (Djouama, 2014).



1 et 2 sont des faisceaux de rayons X incidents.

Figure 4 : Principe de la diffraction des rayons X par la matière cristallisée.

1.2.8.2 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la

diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux (Griffiths, 2007). C'est la méthode la plus utilisée des spectroscopies infrarouge.

❖ Principe de la FTIR :

Dans cette méthode, une radiation IR passe à travers l'échantillon à analyser. Une proportion de cette radiation IR est absorbée par l'échantillon et le reste passe à travers. Le spectre résultant représente l'absorption moléculaire, lequel correspond à l'empreinte digitale de l'échantillon.

1.2.8.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), donne des images à haute résolution et des images à grande profondeur de champ de la surface des échantillons et de la surface proche. L'analyse MEB est l'un des outils analytiques les plus couramment employés en raison des images extrêmement détaillées qu'elle peut donner rapidement. Couplée à un détecteur auxiliaire EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), l'analyse MEB peut offrir une identification élémentaire de presque tout le tableau périodique des éléments. Elle est utilisée aussi dans les cas où la microscopie optique ne peut donner une résolution d'image suffisante ou une amplification assez élevée. (Geladi et al, 2007).



CHAPITRE II :
PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 MATÉRIEL ET RÉACTIFS UTILISÉS

2.1.1 Matériel

Afin de mener à bien nos manipulations, quelques matériel ont été utilisés, nous pouvons citer :

- ❖ Une balance électronique de marque « A and DGF - 200 », de précision 0,001g a été utilisée pour toutes les prises de masse ;
- ❖ Bêchers, erlens meyer, fioles jaugées, agitateur magnétique ;
- ❖ Une étuve pour séchage de marque « *memmert* » dont la température de fonctionnement est comprise entre 0 °C et 200 °C ;
- ❖ Un four à moufle portant la marque « SATER MOO 612 » dont la température de fonctionnement est comprise entre 0 °C et 1200 °C utilisé pour la thermogravimétrie ;
- ❖ Un four cylindrique (carbolite automatique du type CTF 10/100/900) pouvant chauffer jusqu'à 1200 °C pour la décomposition thermique des précurseurs ;
- ❖ Un spectromètre à Reflexion Totale Atténuée utilisant un accessoire horizontal de type « *Bruker* » pour analyse FTIR ;
- ❖ Un chauffe ballon type « *searchteh* » pour l'étude de changement de phase ;
- ❖ Un microscope électronique à balayage utilisant une haute résolution FEG JEOL 7600F avec une tension d'accélération de 1kV pour l'analyse morphologique des produits de décomposition.

2.1.2 Réactifs utilisés

Pour la préparation de nos différents malonates, nous avons utilisé quelques réactifs dont les noms, les puretés et les fabricants sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3 : Liste des produits utilisés.

NOM	PURETÉ (%)	FABRICANT
Acide malonique (CH ₂ (COOH) ₂)	99	SIGMA – ALDRICH
Hydroxyde de lithium monohydrate	98	SIGMA – ALDRICH
Cobalt(II) nitrate hexahydrate	98,8	SIGMA – ALDRICH
Oleylamine (C ₁₃ H ₂₇ N)	70	SIGMA – ALDRICH
Éthanol	98	ANALAR
Eau distillée	–	–
Acétone	99	BDH

2.2 SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS MALONATES

2.2.1 Synthèse du Cobalt (II) malonate

Peser 0,287 g d'acide malonique dans un bécher, ajouter 20 mL d'eau distillée jusqu'à dissolution complète du solide. Poser sur l'agitateur magnétique et activer le chauffage à une température de 80 °C. De même, peser 0,232 g d'hydroxyde de lithium monohydraté dans un bécher et ajouter 20 mL d'eau distillée jusqu'à dissolution complète du solide, ensuite l'introduire dans la solution d'acide malonique sous agitation magnétique à 80 °C (déprotonation de l'acide malonique). Une masse de 0,801 g de cobalt(II) nitrate hexahydraté est dissoute dans 20 mL d'eau distillée dans un bécher. Cette solution d'ions cobalt(II) est introduite par portion dans le mélange acidobasique à chaud et le mélange est chauffé à une température de 80 °C pendant 1 heure. On obtient alors un précipité rose qui est filtré sous vide, ensuite lavé avec 10 ml d'eau distillée suivi de 10 mL d'éthanol puis de 10 mL d'acétone afin d'abaisser la température d'ébullition de l'eau, et enfin séché dans l'étuve à 80 °C pendant 1 heure. Ce produit est représenté par la figure 10 (cf. chapitre 3) et le dispositif expérimental est représenté par la figure 5.

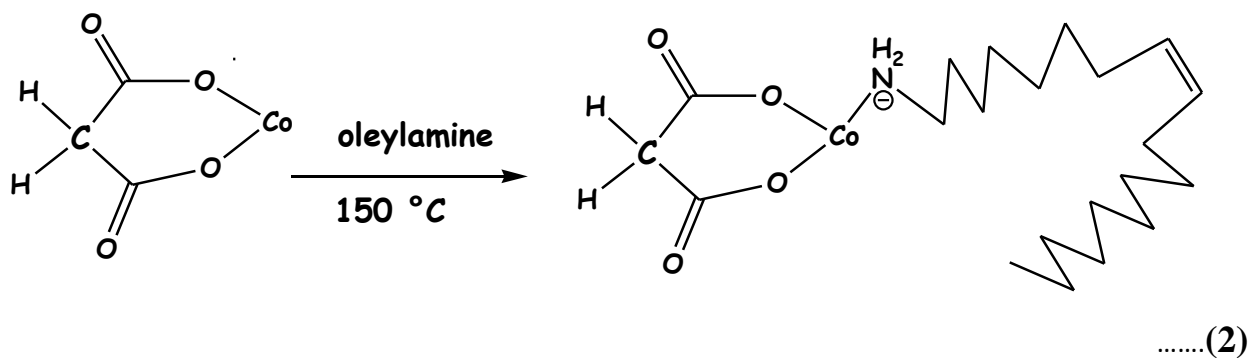
L'équation (1) représente la réaction de synthèse du cobalt(II) malonate simple.

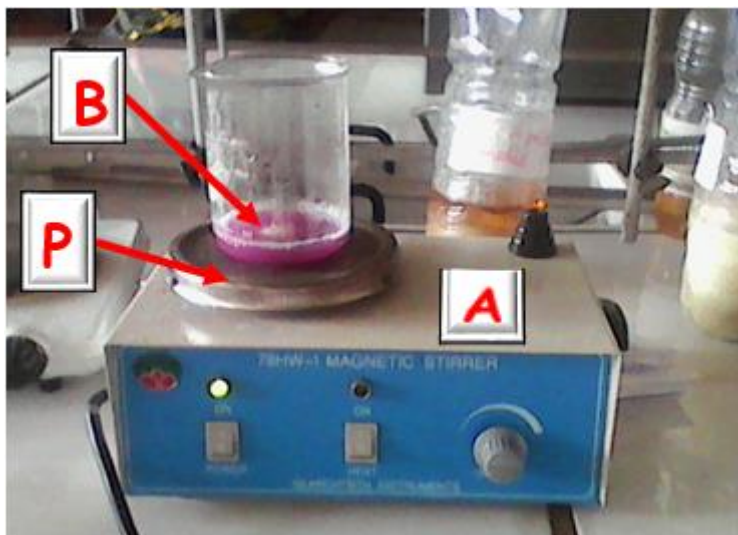


2.2.2 Synthèse du Cobalt (II) malonate – Oyleylamine (CoMal – OAm)

A l'aide d'une seringue de 10 mL, prélever 10 mL de surfactant (oleylamine) puis l'introduire dans un bécher, ajouter 0,2 g de cobalt-malonate. La solution obtenue est posée sur un agitateur magnétique et est chauffé pendant 1h à une température variante suivant l'intervalle [140-150°C]. Le mélange est refroidit, puis on y ajoute 5 mL d'éthanol. On obtient alors un gel de couleur bleu foncé qui est filtré et séché à l'étuve pendant 48h sous une température de 80 °C. Ce produit est représenté par la figure 11 (cf. chapitre 3). On reprend le même protocole pour 20 mL de surfactant, le CoMal-OAm obtenu est représenté par la figure 12 (cf. chapitre 3), et le dispositif expérimental est représenté par la figure 5.

La réaction de synthèse est représentée par l'équation (2) suivante :





A : agitateur magnétique ; B : barreau aimanté ;
P : plaque chauffante

Figure 5 : Dispositif de synthèse par précipitation et sol-gel.

2.3 CARACTÉRISATION DES MALONATES SYNTHÉTISÉS

2.3.1 Tests de solubilité

De nombreux tests de solubilité ont été effectués dans différents solvants organiques et inorganiques dans le but de déterminer d'une part le solvant nécessaire et adéquat pour des analyses quantitatives et qualitatives et d'autre part de savoir dans quel solvant les composés synthétisés peuvent être recristallisés.

2.3.2 Analyses élémentaires

La teneur en métal Cobalt dans les complexes CoMal et CoMal-OAm (10 mL et 20 mL) a été déterminée par gravimétrie. En effet, le test a été effectué tour à tour avec les trois complexes CoMal et CoMal-OAm (10 mL et 20 mL). Pour cela, 0,05 g de ce complexe a été dissout dans 1 mL d'acide nitrique concentré (1M), laquelle a été complétée avec 5 mL d'eau distillée. Ensuite, 30 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 M ont été ajoutés à cette solution de complexe, puis l'ensemble a été agité à froid pendant 45 minutes. Il se forme un précipité orange d'hydroxyde de cobalt(II). Ce précipité a été ensuite filtré, lavé avec 10 mL d'eau distillée, séché et pesé à l'aide d'une

balance. La valeur de la masse d'hydroxyde de cobalt(II) a permis de calculer le pourcentage cobalt(II) dans le CoMal (Vogel, 1951) et dans le CoMal-OAm.

2.3.3 Changement de phase

Deux appareils ont été utilisés pour cette étude :

- Un appareil de mesure des points de fusion

En effet, 4 mg de notre produit a été prélevé et introduit dans un tube capillaire, ensuite ce tube a été placé dans l'orifice de l'appareil. Par la suite, le chauffage a été ajusté pour suivre le comportement du produit sous l'effet de la température (cf. figure 6).



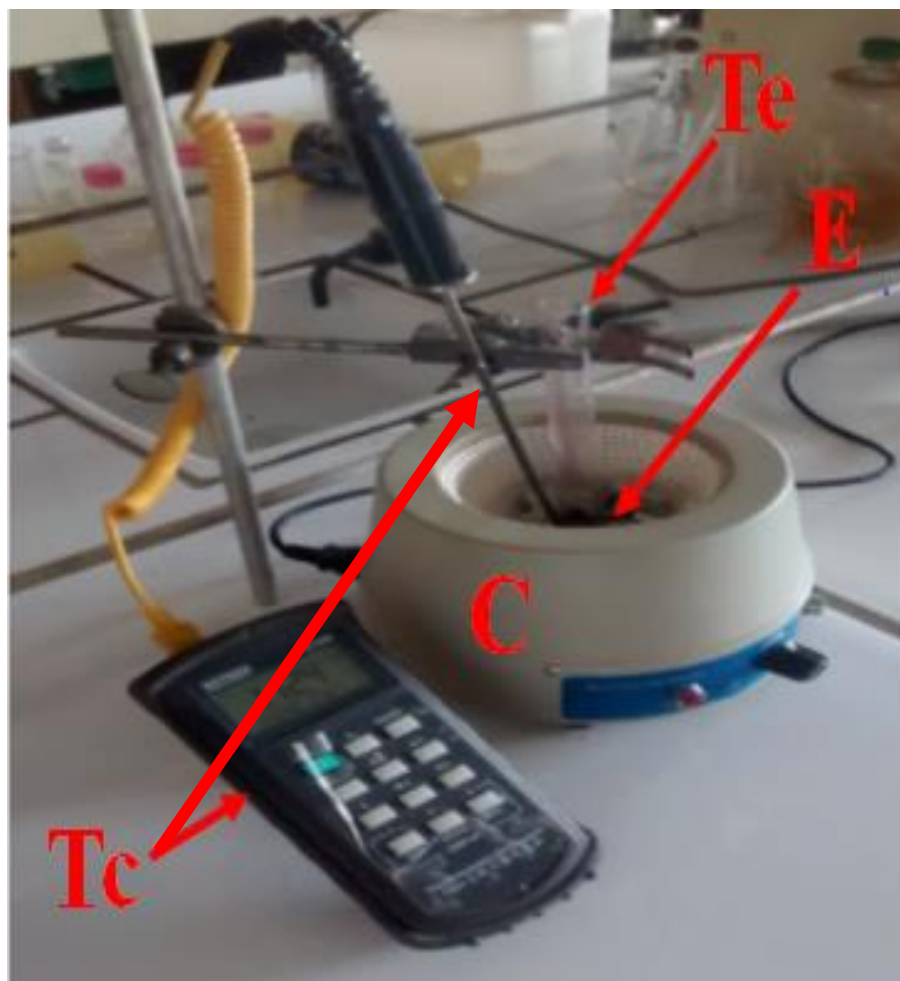
S : Stuart scientific melting point; **T** : Thermomètre ; **Tc** : Tube capillaire

Figure 6 : Dispositif de prise du point de fusion.

Cet appareil ne pouvant excéder 360°C , l'étude du changement de phase a été poursuivie avec l'utilisation d'un chauffe ballon afin de mieux observer les différentes transformations physiques subi par nos précurseurs.

- Utilisation du chauffe ballon

On introduit 1 g de précurseur dans un tube à essai que l'on place dans un chauffe ballon adapté à un thermocouple « *dataloger* » permettant la mesure de la température (cf. figure 7). L'augmentation de la température a permis d'observer le changement de couleur et de suivre les mésophases des précurseurs. Les résultats sont donnés dans le chapitre 3.



C : Chauffe ballon ; E : Échantillon ; Tc : Thermocouple et son enregistreur numérique de température; Te : Tube à essai

Figure 7 : Dispositif de décomposition dans le chauffe ballon.

2.3.4 La thermogravimétrie

La thermogravimétrie est effectuée dans un four à moufle et nous permet d'identifier les différents composants de notre échantillon. Le tracé et l'analyse de la courbe thermogravimétrique nous permettra de déterminer le nombre de composés

organiques qui se sont échappés, lequel correspondra au nombre de paliers formés sur la courbe.

Dans notre laboratoire, le dispositif utilisé pour cette analyse est constitué d'un four à moufle pouvant chauffer jusqu'à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ayant une vitesse de chauffage d'environ $17,46\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, d'une balance électronique de laboratoire, d'un ordinateur, d'un thermomètre digital (couplé à l'ordinateur), d'un fil constantan au bout duquel est accroché un creuset dans lequel on introduit l'échantillon à décomposer. L'autre extrémité du fil est accrochée à une baguette en acier.

0,5 g de chaque précurseur a été continuellement chauffé dans le four à moufle jusqu'à obtention d'une masse constante de résidu inorganique. Les pertes de masse ont été automatiquement enregistrées en fonction de la température toutes les 3 secondes. Les résultats obtenus pour les différents précurseurs (CoMal et CoMal-OAm) sont représentés dans les tableaux 9 à 13 (cf. chapitre 3). Le dispositif de décomposition dans le four à moufle est représenté par la figure 8.



B : Balance ; **E** : Échantillon ;

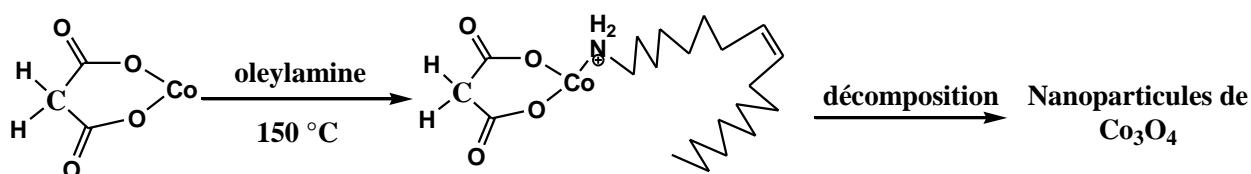
F : Four à moufle ; **O** : Ordinateur ; **T** : Thermocouple

Figure 8 : Dispositif d'analyse thermogravimétrique.

2.4 DÉCOMPOSITION DES PRÉCURSEURS ET ANALYSE DES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION

2.4.1 Décomposition thermique

Afin de mieux contrôler la température, nous avons effectué une simple décomposition de nos échantillons dans un four cylindrique (carbolite automatique du type CTF 10/100/900) à la température de $500\text{ }^\circ\text{C}$ (cf. figure 9). Les résidus obtenus ont été analysés à l'université catholique de Louvain en Belgique. La réaction de décomposition est représentée par l'équation (3) :



....(3)



Figure 9 : Four cylindrique.

2.4.2 Analyse des produits de décomposition

2.4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction sur poudre des résidus de décomposition de chaque précurseur a été effectuée. Les résultats ont été collectés à température ambiante avec un diffractomètre sur poudre type D5000 Siemens Kristalloflex Θ - 2Θ du laboratoire de l'institut de la matière condensée et des nanosciences en Belgique. Ce diffractomètre est équipé d'une radiation Cu-K ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), d'un monochromateur en graphite, un détecteur standard à compteur de scintillation et un commutateur automatique qui peut adapter 30 échantillons. Pour nos mesures, le résidu de décomposition a été étendu sur un plat en silicone de façon à éviter des orientations préférentielles. Les diffractogrammes obtenus ont été comparés à ceux du CoO (Sinkó, 2011) et du Co_3O_4 (Farhadi, 2013) trouvés dans la littérature.

2.4.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la poudre et la taille des nanoparticules ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB) employant une haute résolution FEG JEOL7600F avec une tension d'accélération de 1kV. Les images ont été obtenues avec le détecteur électronique secondaire semi-inlens de l'institut de la Matière Condensée et des nanosciences de l'Université Catholique de Louvain (UCL) en Belgique.



**CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET DISCUSSION**

3.1 PRÉSENTATION ET DESCRIPTION DU COBALT(II) MALONATE ET DU COBALT(II) MALONATE – OLEYLAMINE SYNTHÉTISÉS

Les photos des malonates de cobalt(II) obtenus sous forme des poudres sont présentées dans les figures 10 à 12. En effet, les couleurs rose, violette et marron ont respectivement été obtenues pour le cobalt(II) malonate (figure 10), le cobalt(II) malonate-oleylamine (10mL) (figure 11) et le cobalt(II) malonate-oleylamine (20 mL) (figure 12).



Figure 10 : Poudre de CoMal.



Figure 11 : Poudre de CoMal-OAm 10 mL.



Figure 12 : Poudre de CoMal-OAm 20 mL.

Les couleurs observées seraient dues aux transitions électroniques d-d d'un ou de plusieurs électrons entre les niveaux d'énergie t_{2g} et e_g ou e et t_2 du cobalt(II/III) (d^7/d^6). Les différentes couleurs observées dépendent du champ du ligand où l'ion métallique ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) se trouve. La figure 13 montre la possibilité de transitions électroniques dans les deux cas possibles de coordination tétraédrique ou octaédrique des ions cobalt(II/III) dans nos composés. Dans le cas du cobalt(II) malonate (figure 10), la couleur rose observée peut être expliquée par la figure 13 qui correspond au cas d'un champ faible alors que dans le cas du malonate-oleylamine (10mL) la couleur violette observée s'explique par la figure 14 qui correspond au cas d'un champ fort.

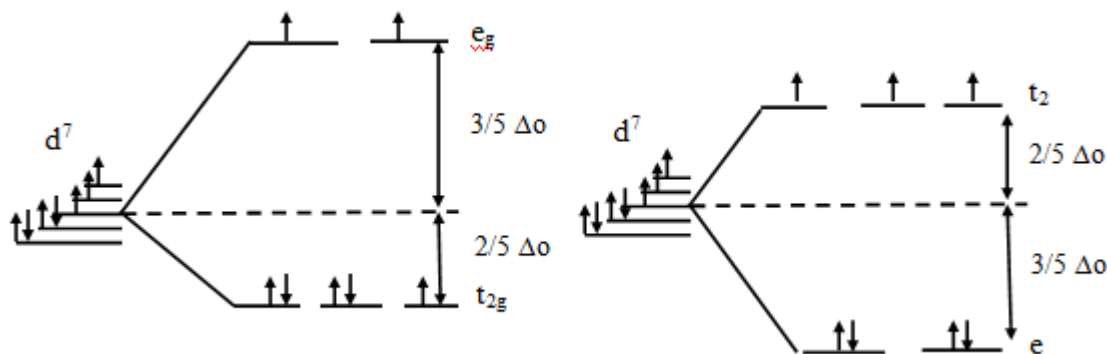


Figure 13 : Diagramme d'éclatement des cinq orbitales d dans des champs ligandaires octaédrique et tétraédrique de l'ion cobalt(II) dans le malonate (champ faible).

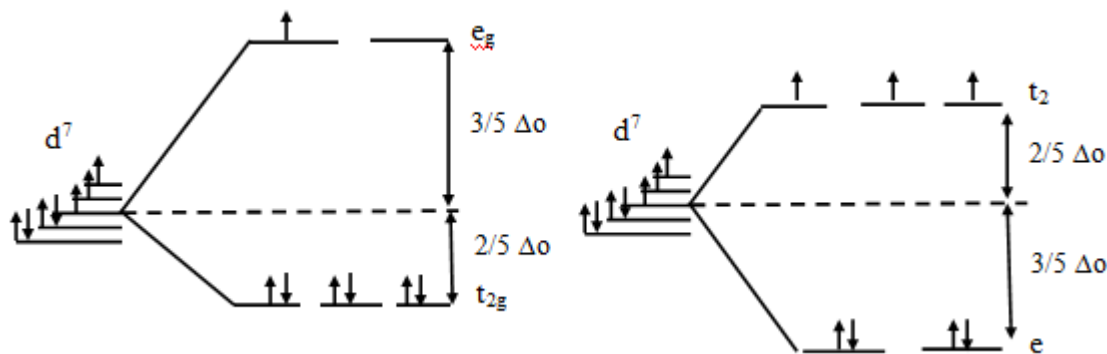


Figure 14 : Diagramme d'éclatement des cinq orbitales d dans des champs ligandaires octaédrique et tétraédrique de l'ion cobalt(II) dans les malonates-oleylamine (champ fort).

L'intensification de couleur en passant du malonate-oleylamine 10 mL (violette) au malonate-oleylamine 20 mL (marron) peut être attribuée à l'augmentation de la concentration d'oleylamine.

Le tableau 4 présente les masses et les rendements de nos différents précurseurs issus de la synthèse.

Tableau 4 : Rendement des différentes réactions.

Malonate métallique synthétisé	Masse obtenue (g)	Masse attendue (g)	Rendement de synthèse (%)
CoMal	2,07	5	41,40
CoMal- OAm (10 mL)	0,307	$\geq 0,6$	$\leq 51,17$
CoMal - OAm (20 mL)	0,402	$\geq 0,6$	≤ 67

Erreur sur la balance : 0,001 g

La synthèse du malonate de cobalt(II) a donné un rendement de 41,40 %. Ce faible rendement peut être dû à des pertes de produits lors de la synthèse ou au fait que le malonate n'est pas un ligand efficace pour cette synthèse. Par ailleurs, le fait que l'ajout d'oleylamine tend à augmenter le rendement qui continue à croître lorsque la concentration d'oleylamine est augmentée confirme que l'oleylamine est un ligand plus efficace que le malonate.

3.2 CARACTÉRISATION DES MALONATES MÉTALLIQUES SYNTHÉTISÉS

3.2.1 Tests de solubilité

Les résultats des différents tests de solubilité sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 5 : Résultats des tests de solubilité des composés synthétisés.

SOLVANT	CoMal		CoMal – OAm (10 mL)		CoMal – OAm (20 mL)	
	F	C	F	C	F	C
Eau distillée	–	–	–	–	–	–
Ethanol	–	–	–	–	–	–
Méthanol	–	–	–	–	–	–
Hexane	–	–	–	–	–	–
Acétone	±	±	±	±	±	±
Acide sulfurique	+	+	+	+	+	+
Acide nitrique	+	+	+	+	+	+
Acide chlorhydrique	+	+	+	+	+	+

F : solubilité à froid ; **C** : solubilité à chaud ; **–** : insoluble ; **±** : partiellement soluble ; **+** : soluble.

Le tableau 5 montre que les malonates de cobalt(II) synthétisés (simple et additionné au surfactant oleylamine) ne se dissolvent pas dans l'eau distillée, l'éthanol, le méthanol et l'hexane, ceci pourrait traduire le fait que les précurseurs synthétisés ne sont ni ioniques ni polaires, alors qu'ils sont partiellement solubles dans l'acétone, ce qui explique la diminution du rendement lors du lavage avec ce dernier. En revanche, les précurseurs synthétisés sont digérés par les acides forts (acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique) pour libérer le cation Co²⁺. Ces résultats ne nous permettent pas de déterminer les solvants de recristallisation des précurseurs, ces derniers ont donc été utilisés sans purification.

3.2.2 Analyse par infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres des différents précurseurs synthétisés sont présentés dans les figures 15 à 18, et quelques bandes caractéristiques sont indiquées dans les tableaux 6 et 7.

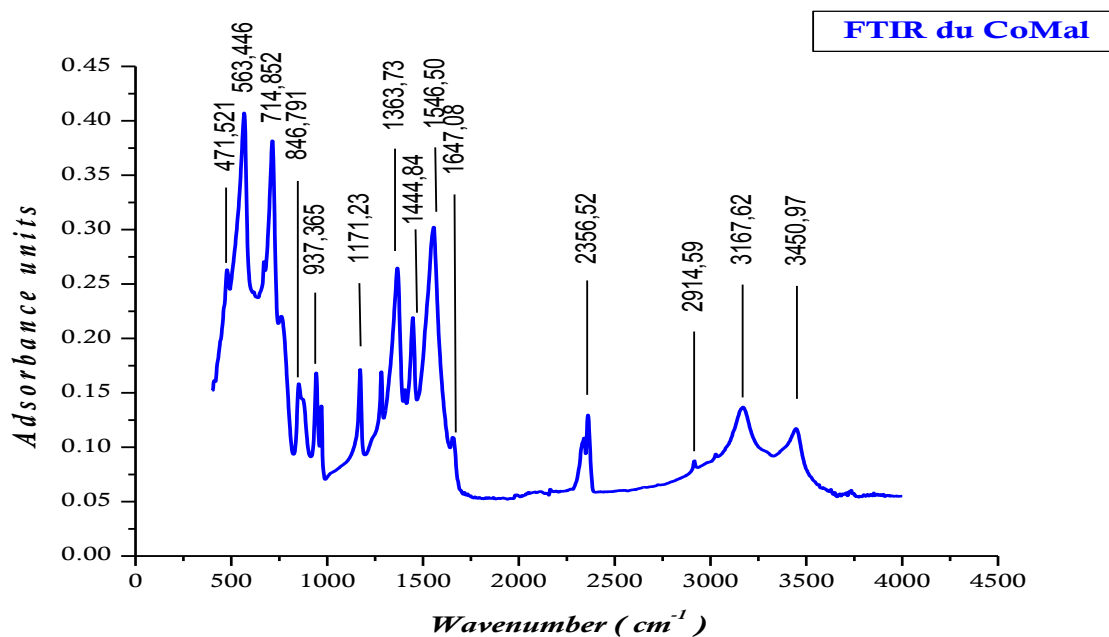


Figure 15 : Spectre FTIR du CoMal

Tableau 6 : Bandes d'absorption FTIR du CoMal.

Fréquences expérimentales (cm⁻¹)	Fréquences de la littérature (cm⁻¹). (Mathew, 2008)	Groupement fonctionnel
3450,97	3461	ν (OH) de H ₂ O
1546,50	1662 ; 1560	ν_{as} (OCO)
1444,84	1450	δ (CH)
1363,73	1372	ν_s (OCO)
1171,23	1173	ρ_w (CH)
955,	971	ν_s (C-C)
937,365	944	δ (OH)
846,791	875	δ (C-C)
714,852	721	ρ_w (OCO)
563,446	576	ρ_w (H ₂ O)+ ρ_t (H ₂ O)
471,521	477	ν (M-O)

ν_{as} -asymmetric stretching; ν_{s} -Symmetric stretching; δ -deformation; ρ_{w} -wagging mode; ρ_{r} -rocking mode; ρ_{t} -twisting mode.

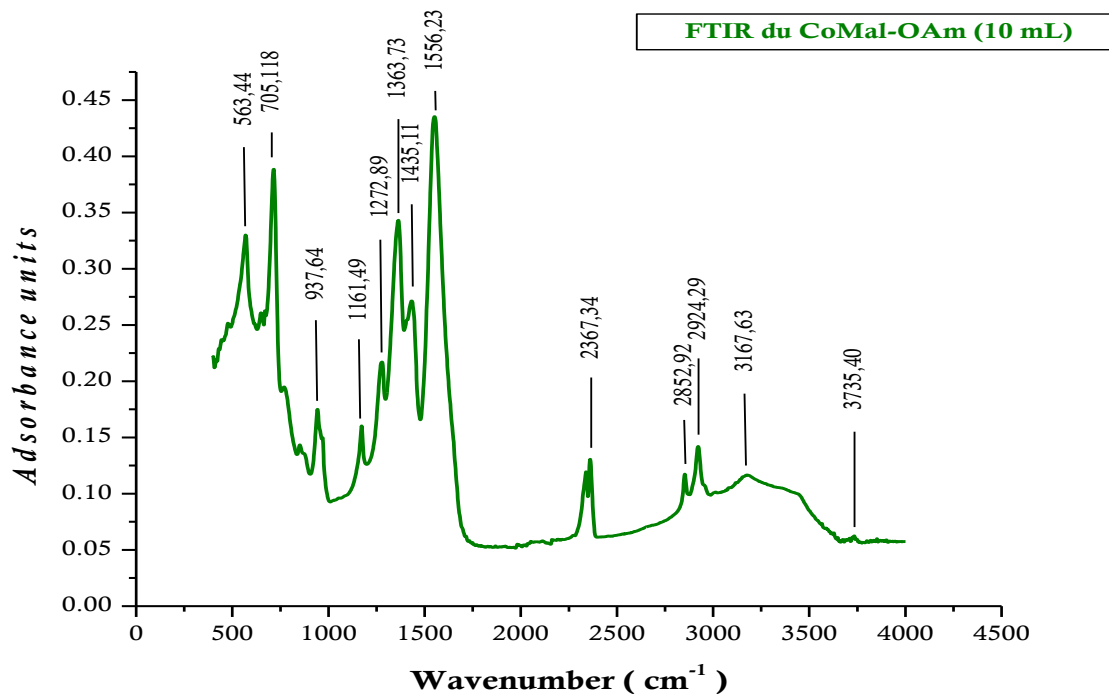


Figure 16 : Spectre FTIR du CoMal – OAm 10 mL

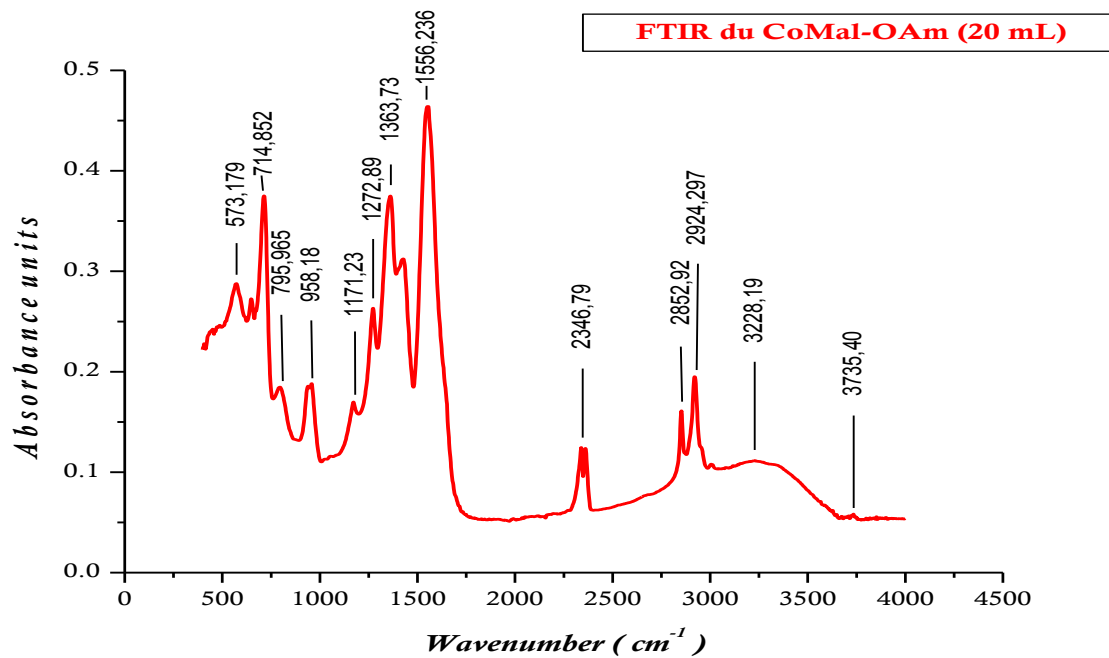


Figure 17 : Spectre FTIR du CoMal – OAm 20 mL

Tableau 7 : Bandes d'absorption FTIR du CoMal – OAm

Fréquences expérimentales (cm^{-1})		Fréquences de la littérature (cm^{-1}) (Mourdikoudis et al, 2009)	Groupement fonctionnel
CoMal-OAm 10 mL	CoMal-OAm 20 mL		
3732,22	3739,94	3376	ν_{as} (OH)
3167,63	3228,19	3300	ν_{as} (NH_2)
2931,77	2929,85	2922	ν_{as} (CH)
2852,82 et 2924,29	2852,82 et 2924,29	2854	ν_{s} (CH)
1645,34	1645,53	1647	δ (C=C)
1556,54	1560,39	1560	ν_{as} (O-C-O)
1463,66	1463,82	1465	δ (CH_3)
1367,52	1367,52	1372	ν_{s} (O-C-O)
1176,56	1176,56	1180	ν (C-N)
945,11	952,83	1071	δ (C-N)
717,51	717,51	722	δ (C-C)
512,82	512,82	568	ν (Co-O)

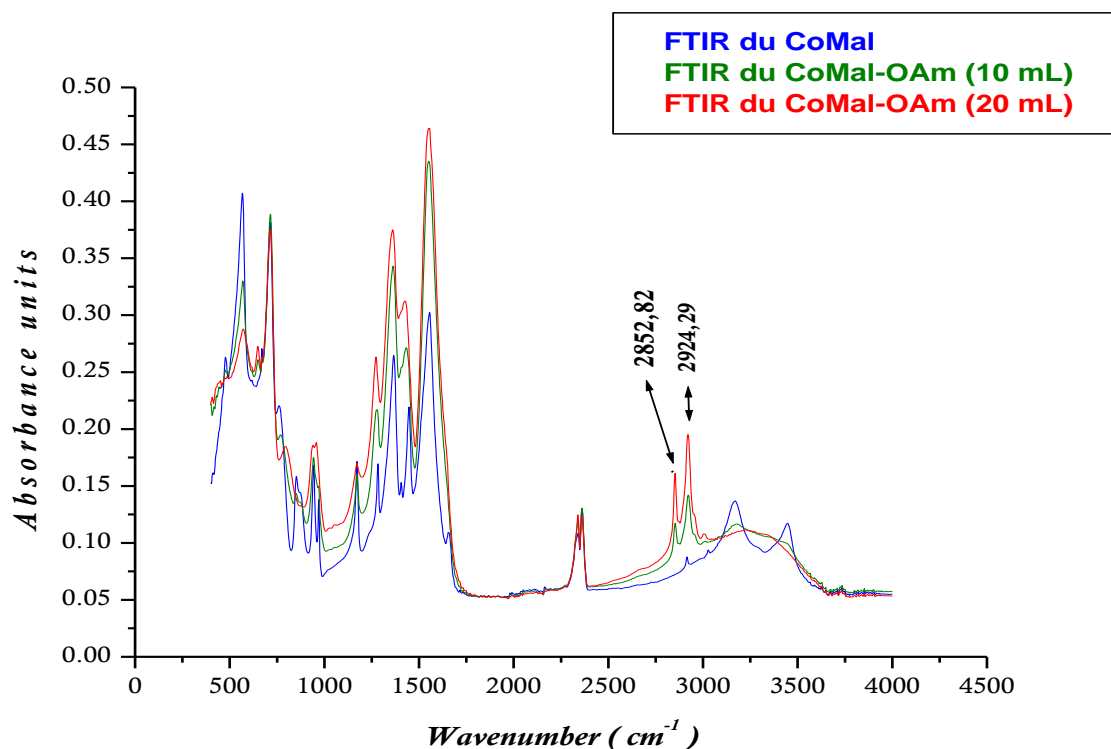


Figure 18 : Superposition des spectres FTIR du CoMal, du CoMal-OAm (10 mL) et du CoMal-OAm (20 mL).

Au regard des spectres FTIR des figures 15, 16 et 17, correspondant respectivement au CoMal et aux CoMal-OAm (10 et 20 mL), on constate tout d'abord que les bandes d'absorption sont identiques. En effet, ces bandes d'absorption apparaissent à des fréquences quasi-identiques avec pour seule différence les intensités des pics certainement dues aux différents volumes de surfactant oleylamine additionné. En outre, la figure 18 dénote l'apparition de deux nouveaux pics sur les spectres FTIR des précurseurs CoMal-OAm (10 et 20 mL), ce qui atteste que l'ajout du surfactant oleylamine a effectivement modifié la structure du CoMal.

Par ailleurs, l'analyse méticuleuse et l'interprétation des spectres FTIR ont permis de ressortir les fréquences des bandes d'absorption caractéristiques permettant d'attester la formation effective des précurseurs CoMal et CoMal-OAm.

En effet, concernant le CoMal, le tableau 6 montre l'étroite similarité entre les valeurs des fréquences obtenues et celles de la littérature. Il en est de même pour les précurseurs CoMal-OAm (10 et 20 mL) dont les fréquences d'absorption sont illustrées dans le tableau 7.

En outre, les modes de vibration asymétriques et symétriques de $-\text{N}-\text{H}$ sont observés autour de $3732,22\text{ cm}^{-1}$ et 3300 cm^{-1} . Les pics observés entre $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ et $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ sont dus aux vibrations symétriques et asymétriques de $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ terminal et $=\text{CH}$ de l'oleylamine. Les deux bandes à environ 2922 cm^{-1} et à 2854 cm^{-1} sont assignées au mode vibrationnel $\text{C}-\text{H}$ de la chaîne carbonée de l'oleylamine. De même, la bande caractéristique due au mode vibrationnel $\text{C}-\text{N}$ est observée à $1176,56\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats indiquent que quelques molécules d'oleylamine ont été adsorbées à la surface du précurseur cobalt(II) malonate. De plus, les spectres des figures 15, 16 et 17 montrent chacun respectivement une bande à $572,85\text{ cm}^{-1}$, $512,85\text{ cm}^{-1}$ et à $578,54\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison $\text{Co}-\text{O}$.

3.2.3 Analyses élémentaires du CoMal et du CoMal – OAm

Une solution de CoMal préparée en dissolvant 0,05 g de la poudre du CoMal dans 1 mL d'acide nitrique 1M et d'eau distillée (cf. paragraphe 2.3.2 du chapitre 2), a été

mélangée à une solution de soude 1 M. La présence de l'ion métallique Co^{2+} (ion cobalt(II)) a été révélée par la formation d'un précipité orange comme illustré sur l'équation(4).

Le même protocole a été suivi avec le CoMal-OAm (10 mL et 20 mL). Les masses 0,044 g, 0,042 g et 0,038 g d'hydroxyde de cobalt(II) ont été respectivement obtenues à partir des précurseurs CoMal et CoMal-OAm (10 et 20 mL de surfactant oleylamine).

Les résultats des analyses élémentaires en Co^{2+} ainsi calculés sont indiqués dans le tableau 8.

Tableau 8 : Taux métallique dans le CoMal et dans le CoMal-OAm (10 et 20 mL).

Précurseurs	Taux métallique en Co^{2+} (%)
CoMal	55,80
CoMal-OAm (10 mL)	53,27
CoMal-OAm (20 mL)	48,19

Ces résultats montrent que la quantité de métal cobalt dans le complexe diminue avec l'ajout du surfactant oleylamine. En effet, plus la proportion du surfactant est large, plus celle du métal cobalt devient faible.

3.2.4 Données thermogravimétriques

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique effectuée sur nos différents précurseurs sont présentés dans les tableaux 9 à 13, et les thermogrammes correspondants sont représentés par les figures 19 à 24.

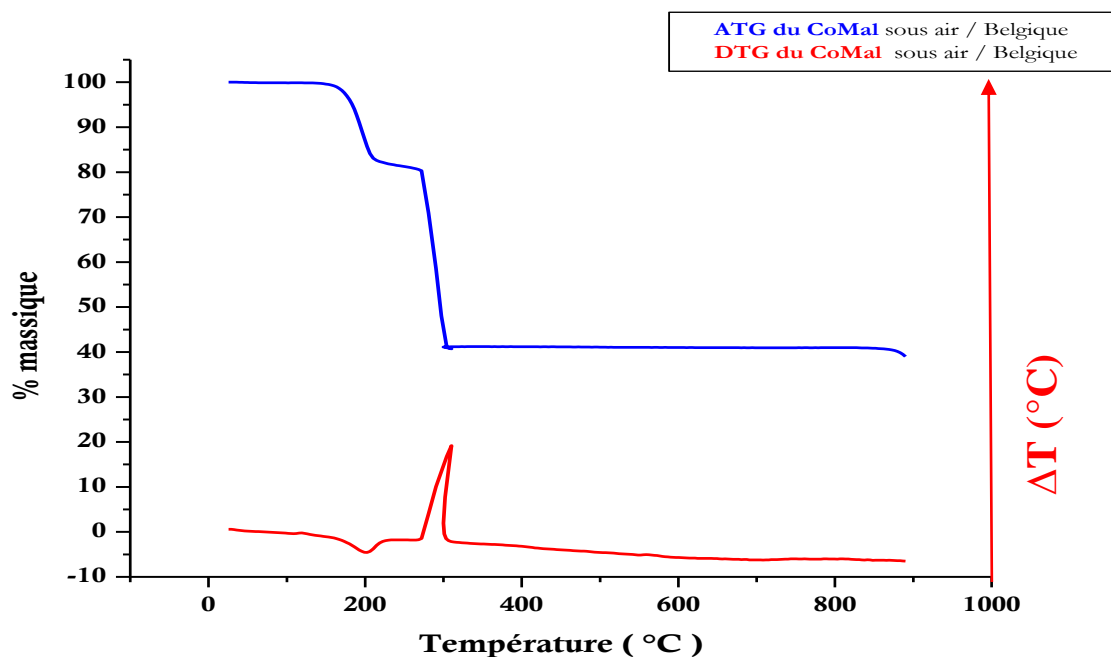


Figure 19 : Thermogramme du CoMal sous air dans une plage de 25,6 - 890,01 °C

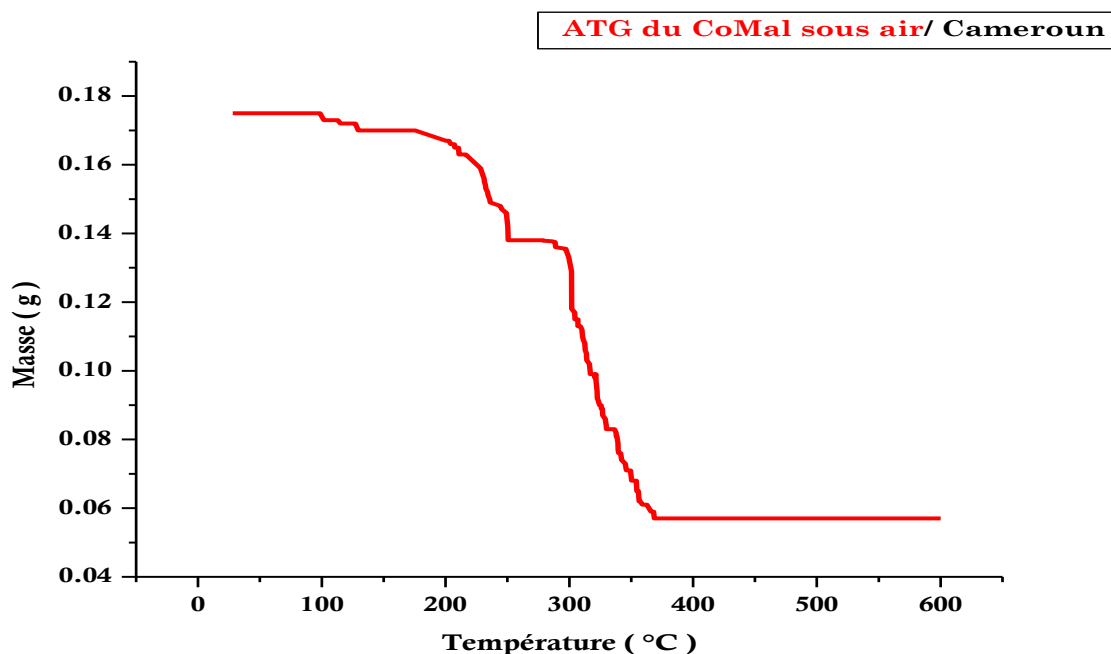


Figure 20 : Thermogramme du CoMal sous air dans une plage de 64,7 – 500 °C.

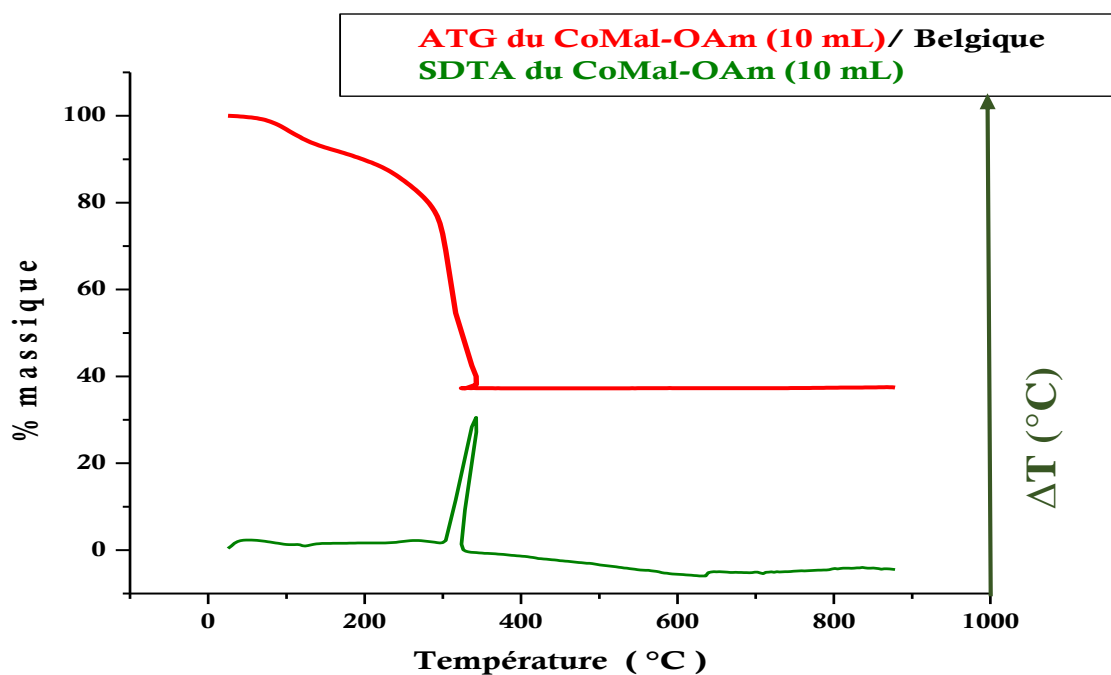


Figure 21 : Thermogramme du CoMal-OAm (10 mL) sous air dans une plage de 25,3517 - 878,04 °C

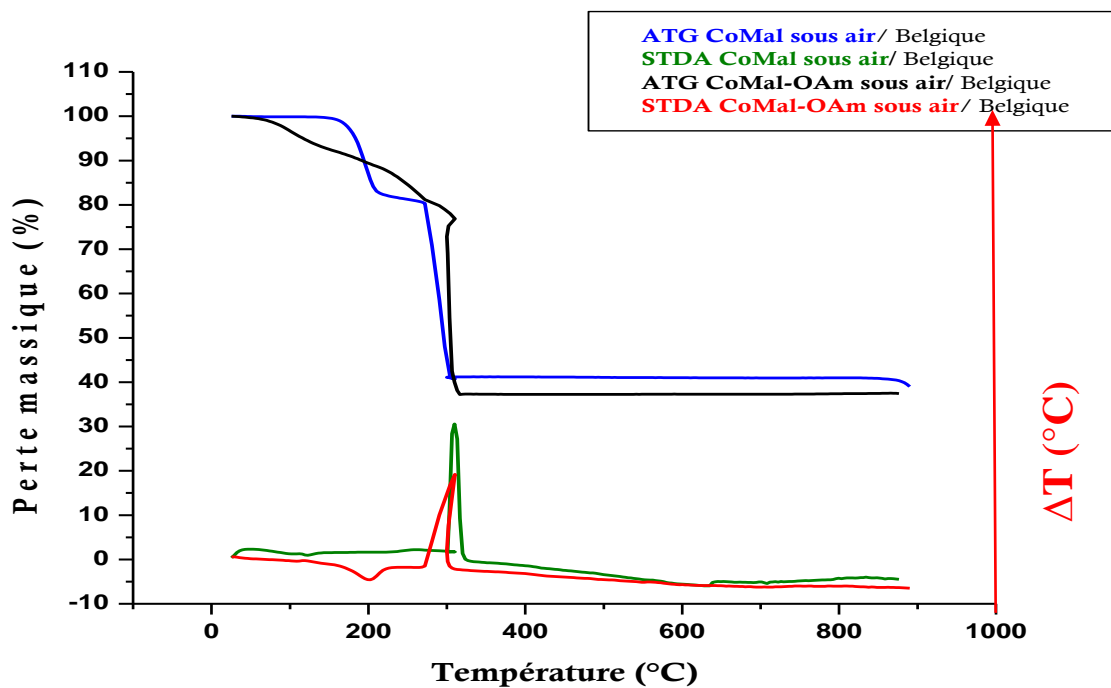


Figure 22 : Thermogramme regroupant le CoMal et le CoMal-OAm (10 mL).

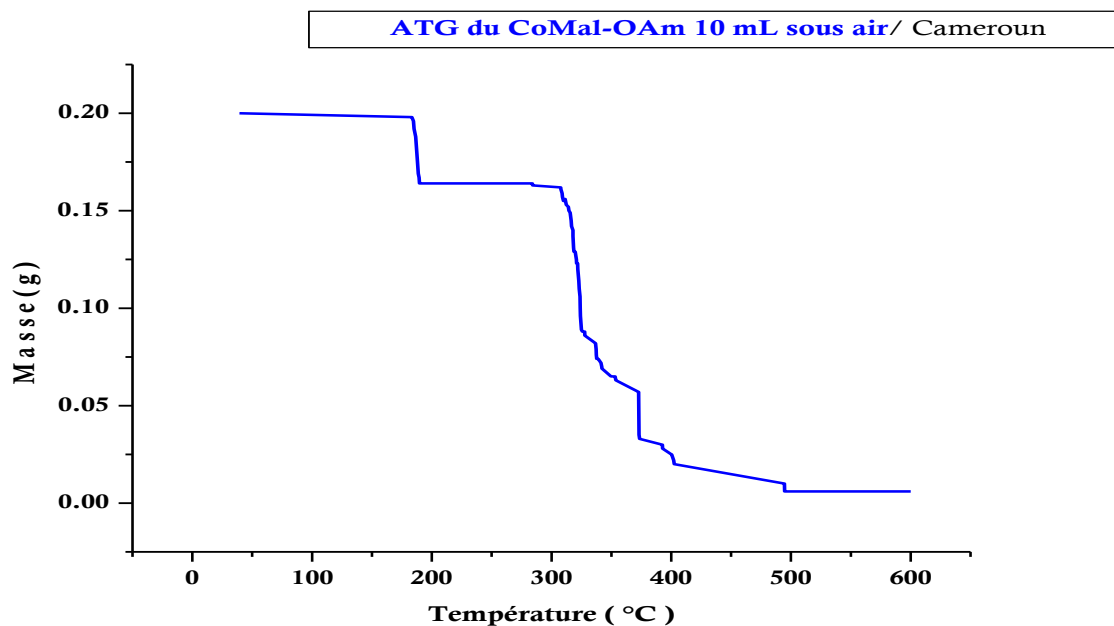


Figure 23 : Thermogramme du CoMal-OAM (10 mL) sous air dans une plage de 64,7 - 500 °C.

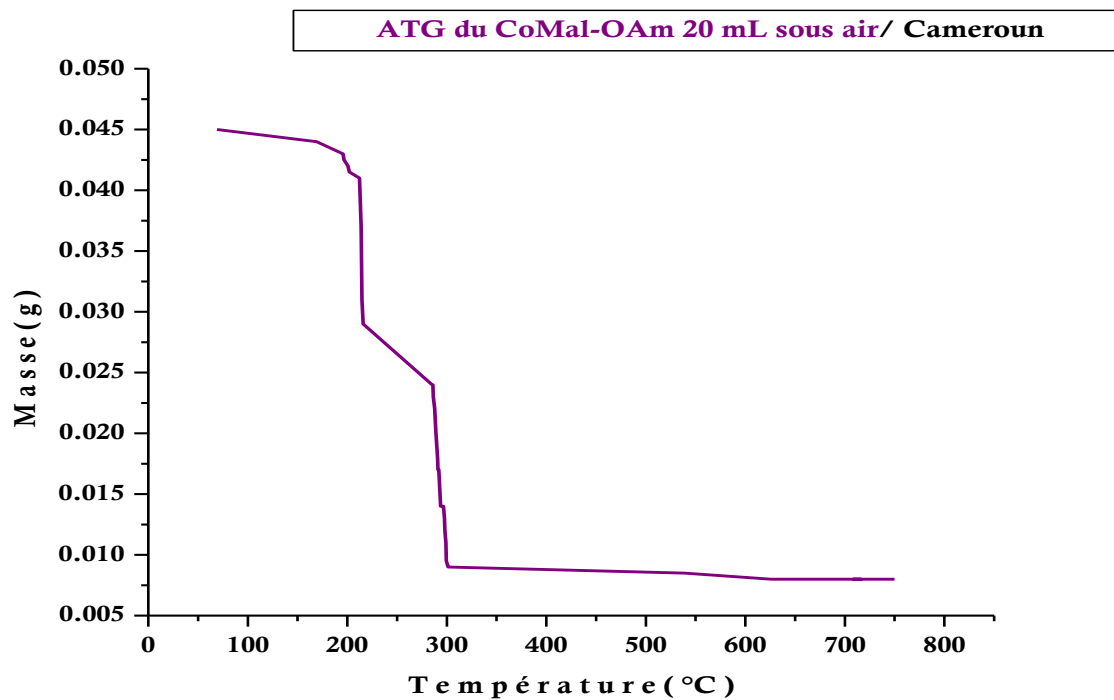
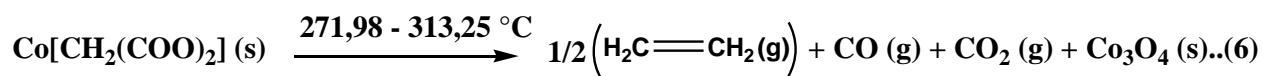
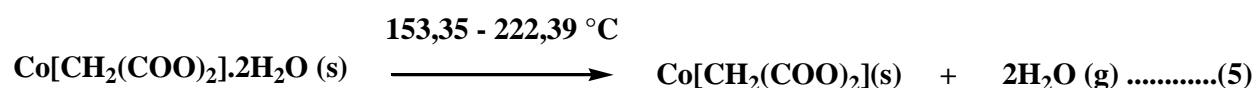


Figure 24 : Thermogramme du CoMal-OAM (20 mL) sous air dans une plage de 69,1 - 750 °C.

Les thermogrammes du CoMal sous air (figures 19 et 20) du CoMal-OAm 10 mL sous air (figures 21 et 23) et celui du CoMal-OAm 20 mL (figure 24), révèlent que la décomposition se scinde en deux étapes. Elle passe tout d'abord par une étape de déshydratation qui commence à 153,35 °C et s'achève à 222,39 °C avec une perte en masse de 18,54 % correspondant au départ de deux (02) molécules d'eau (pourcentage théorique 18,28 %). Cette perte se confirme avec la courbe STDA sous air, laquelle montre un pic endothermique à 163,83 °C. Le malonate de cobalt anhydre reste quasi-stable jusqu'à 271,98 °C puis subit une perte en masse globale relativement rapide de 40,48 %, libérant les composés gazeux CO₂ et CH₂CO (pourcentage théorique 43,67 %), ceci jusqu'à 313,25 °C. Le résidu solide inorganique, de masse constante, obtenu au-delà de 313,25 °C, a une proportion de 40,97 % qui correspond au CoO (pourcentage théorique 38,05 %), lequel se stabilise pour donner Co₃O₄. De plus, la présence d'un pic exothermique à 310,28 °C justifie la rupture des liaisons carbone-oxygène et cobalt-oxygène, et donc la formation de l'oxyde de cobalt(II).

Les réactions chimiques décrites par les équations (5) et (6) suivantes explicitent le processus de décomposition.



Par ailleurs, la figure 22 montre que la différence entre les paliers des deux résidus de décomposition correspond à un pourcentage massique de 3,975 (≈ 4%). Ce qui permet de déduire qu'en plus des groupements décrit par les équations (5) et (6), le précurseur modifié par le surfactant contiendrait un fragment organique qui dans ce cas pourrait correspondre à l'oleylamine. En effet, l'interprétation par calcul de ce constat (c.f. annexe) a permis de conclure qu'une molécule de précurseur CoMal-OAm décomposé entrainerait le départ de trois molécules d'oleylamine.

3.2.5 Étude du changement de phase

Les tableaux 14, 15 et 16 présentent les résultats des analyses thermiques effectuées sur les précurseurs dans le chauffe ballon. Ces analyses ont permis d’observer les modifications de l’aspect physique de nos complexes, et de constater que nos précurseurs ne possèdent pas les propriétés des cristaux liquides.

Tableau 9 : Analyse thermique du CoMal dans le chauffe ballon.

Température (°C)	Couleur	État physique	Phénomènes observés
28,8 – 143	Rose	Solide	La poudre demeure rose.
143 – 158	Rose violacé	Solide	La couleur rose de départ change et tend progressivement vers le violet.
158 – 190	Violet	Solide	Le produit devient totalement violet et il y’a dégagement de vapeur.
190 – 237	Violet foncé	Solide	La couleur violette s’accentue.
237 - 400	noir	Solide	Le produit devient noir.

Tableau 10 : Analyse thermique du CoMal-OAm (10 mL) dans le chauffe ballon (38-460 °C).

Température (°C)	Couleur	État physique	Phénomènes observés
54 – 150	Violet	Solide	La poudre demeure violette.
150 – 200	Violet accentué	Solide	La poudre violette devient plus foncée. Et une vapeur se dégage.
200 – 278	Violet très accentué	Solide	
278 – 430	Noir	Solide	Tout le produit devient noir et demeure ainsi sans changement.

Tableau 11 : Analyse thermique du CoMal-OAm (20 mL) dans le chauffe ballon (38-460 °C).

Température (°C)	Couleur	État physique	Phénomènes observés
54 – 138	Marron	Solide	La poudre demeure marron.

138 – 211	Marron accentué	Solide	La couleur marron se fonce
211 – 297	Marron très accentué	Solide	intensément, et il y'a dégagement de vapeur.
297 - 430	Noir	Solide	La poudre devient noire et demeure ainsi sans changement.

Au regard des observations faites, on déduit que les précurseurs CoMal et CoMal-OAm se décomposent sans transition solide – liquide, laissant échapper sous forme gazeuse les produits organiques (cf. équations (5) et (6)).

En outre, on ne peut pas mettre en exergue l'hypothèse d'une sublimation car, malgré que la perte des fragments organiques se fait suivant le passage solide – vapeur, il demeure toujours un résidu solide à la fin de la décomposition thermique.

3.3 ANALYSE DES RÉSIDUS INORGANIQUES

3.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre a été faite pour identifier le type d'oxyde de cobalt qui a été synthétisé, et comparer les paramètres des mailles des oxydes de cobalt issus de nos différents précurseurs afin de voir si l'ajout de l'oleylamine a effectivement entraîné la baisse de la taille. Cette analyse a été faite sur chaque résidu issu de la décomposition thermique des précurseurs CoMal et CoMal-OAm. Les résultats obtenus ont conduit aux diffractogrammes des figures 25, 26 et 27.

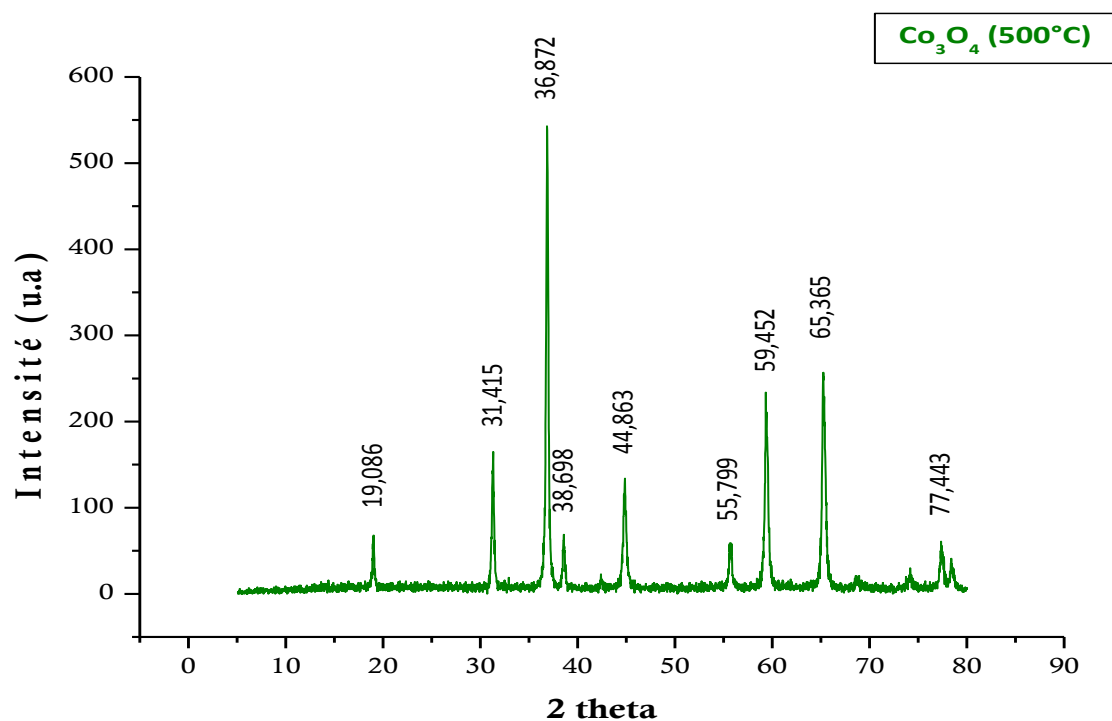


Figure 25 : Diffractogramme des nanomatériaux de Co_3O_4 provenant de la décomposition du CoMal à 500°C .

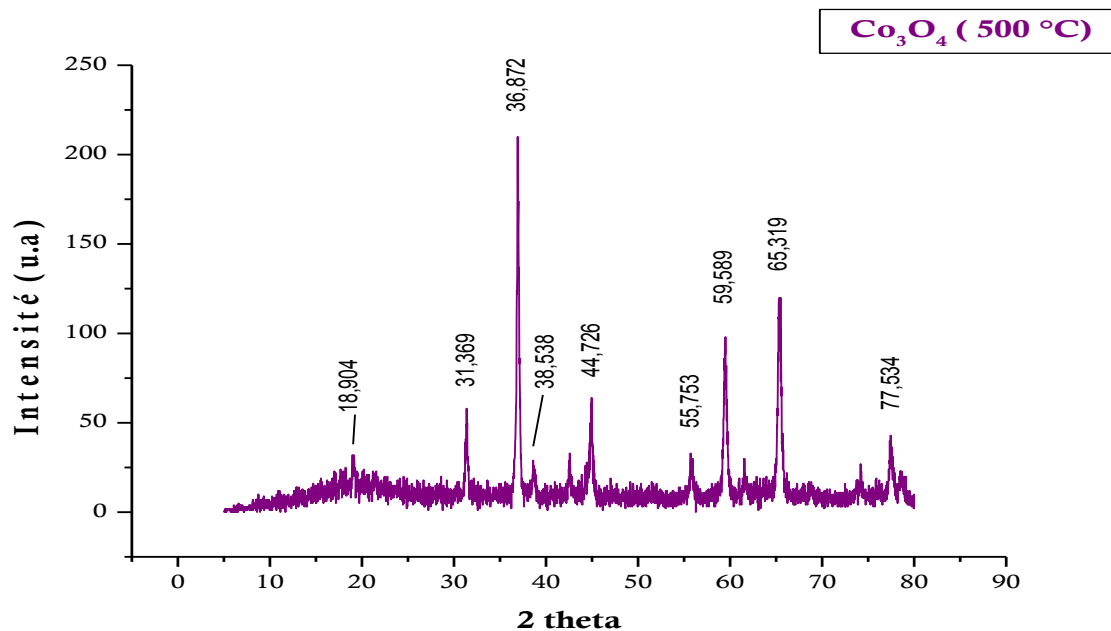


Figure 26 : Diffractogramme des nanomatériaux de Co_3O_4 issus de la décomposition sous air du CoMal-OAM 10 mL à 500 °C.

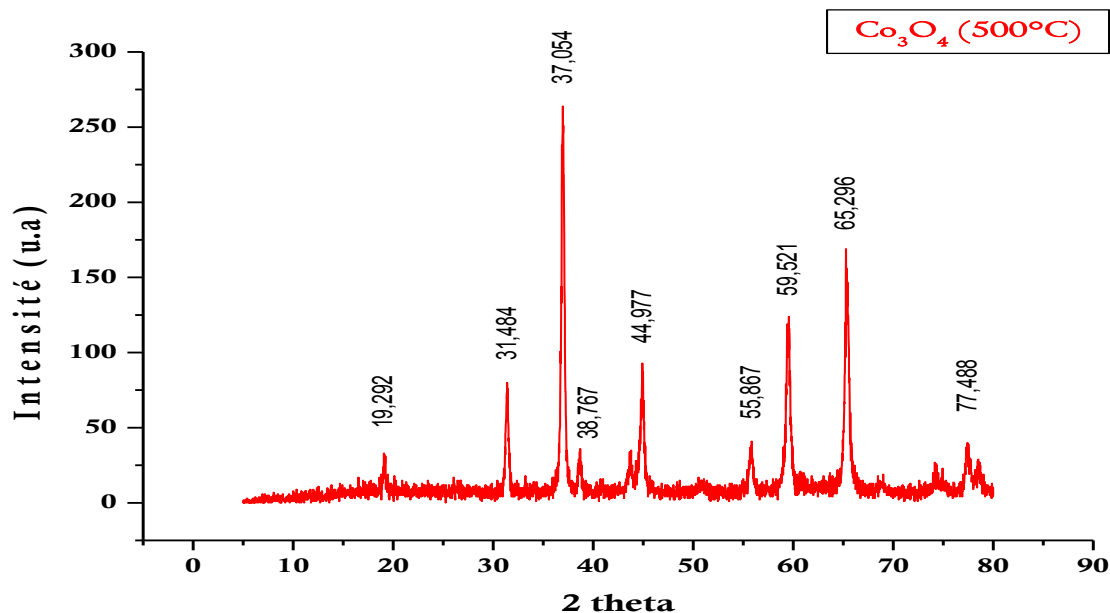


Figure 27 : Diffractogramme des nanomatériaux de Co_3O_4 issus de la décomposition sous air du CoMal-OAM 20 mL à 500 °C.

Au regard des spectres DRX de l'oxyde de cobalt des figures 26, 27 et 28, et après une analyse minutieuse des angles 2θ correspondant à chaque famille de plan, on peut affirmer que l'oxyde obtenu après décomposition thermique de nos précurseurs, est le Co₃O₄ appelé « cobaltite » qui est l'oxyde de cobalt le plus stable. En effet, les résultats obtenus, i.e les angles 2θ, les familles de plan (hkl) et les paramètres des mailles élémentaires sont en conformité avec ceux de la littérature (tableaux 17 et 18). La loi de Bragg (équation (7)) a permis de déterminer les différentes distances inter-réticulaires d_{hkl}. Lesquelles ont permis d'identifier les différentes familles de plans réticulaires et de déterminer, en utilisant les vecteurs d'ondes S (équation (8)), les valeurs des paramètres de la maille (équation (9)).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(7)$$

Tableau 12 : Résultats de la diffraction sur poudre des rayons X de Co₃O₄.

Co ₃ O ₄ de référence (Farhadi, 2013)		Co ₃ O ₄ issu du CoMal (500 °C)		Co ₃ O ₄ issu du CoMal-OAm (10 mL) (500 °C)		Co ₃ O ₄ issu du CoMal-OAm (20 mL) (500 °C)	
2θ	d _{hkl} (nm)	2θ	d _{hkl} (nm)	2θ	d _{hkl} (nm)	2θ	d _{hkl} (nm)
19,50°	0,4548	19,086°	0,4646	18,904°	0,4691	18,904°	0,4691
31,37°	0,2849	31,415°	0,2845	31,369°	0,2849	31,369°	0,2849
37,02°	0,2426	36,872°	0,2436	36,872°	0,2436	36,872°	0,2436
39,10°	0,2302	38,698°	0,2325	38,538°	0,2334	38,538°	0,2334
44,97°	0,2014	44,863°	0,2018	44,726°	0,2024	44,726°	0,2024
55,84°	0,1645	55,779°	0,1646	55,753°	0,1647	56,753°	0,1647
59,58°	0,1550	59,452°	0,1553	59,589°	0,1550	59,589°	0,1550
65,46°	0,1425	65,366°	0,1426	65,319°	0,1427	65,319°	0,1427
77,62°	0,1229	77,443°	0,1231	77,534°	0,1230	77,534°	0,1230

$$S = h^2 + k^2 + l^2 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$a = d_{hkl} \times \sqrt{S} \dots\dots\dots(9)$$

Tableau 13 : Valeurs des paramètres des mailles de Co₃O₄.

Co ₃ O ₄ de référence (Farhadi, 2013)		Co ₃ O ₄ issu du CoMal (500 °C)		Co ₃ O ₄ issu du CoMal-OAm (10 mL) (500 °C)		Co ₃ O ₄ issu du CoMal-OAm (20 mL) (500 °C)	
(hkl)	S	d _{hkl} (nm)	a (Å)	d _{hkl} (nm)	a (Å)	d _{hkl} (nm)	a (Å)
111	3	0,4646	8,047	0,4691	8,125	0,4691	8,125
220	8	0,2845	8,047	0,2849	8,058	0,2849	8,058
311	11	0,2436	8,079	0,2436	8,079	0,2436	8,079
222	12	0,2325	8,054	0,2334	8,085	0,2334	8,085
400	16	0,2018	8,072	0,2024	8,096	0,2024	8,096
422	22	0,1646	7,720	0,1647	7,725	0,1647	7,725
511	27	0,1553	8,069	0,1550	8,054	0,1550	8,054
440	32	0,1426	8,067	0,1427	8,072	0,1427	8,072
533	37	0,1231	7,487	0,1230	7,482	0,1230	7,482
Valeur moyenne de a (Å)		7,960		7,975		7,975	

On en déduit du tableau 13 qu’effectivement la cobaltite cristallise dans le système cubique à face centrée, c’est-à-dire **a = b = c**.

3.3.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (figures 25 et 26) montrent que les tailles des particules synthétisées sont effectivement de l’ordre du nanomètre (valeur moyenne 79,4 nm pour le CoMal et 93,11 nm pour le CoMal-OAm). En effet, on constate que le résidu issu du CoMal est nettement plus aggloméré que celui issu du CoMal-OAm. En outre, la figure 26 montre que dans le

cas du résidu issu du CoMal-OAm, les particules sont plus ou moins sphériques et réparties de manière homogène. Ce qui pourrait conférer à cet oxyde des propriétés électriques plus définies que dans le résidu issu du précurseur non modifié.

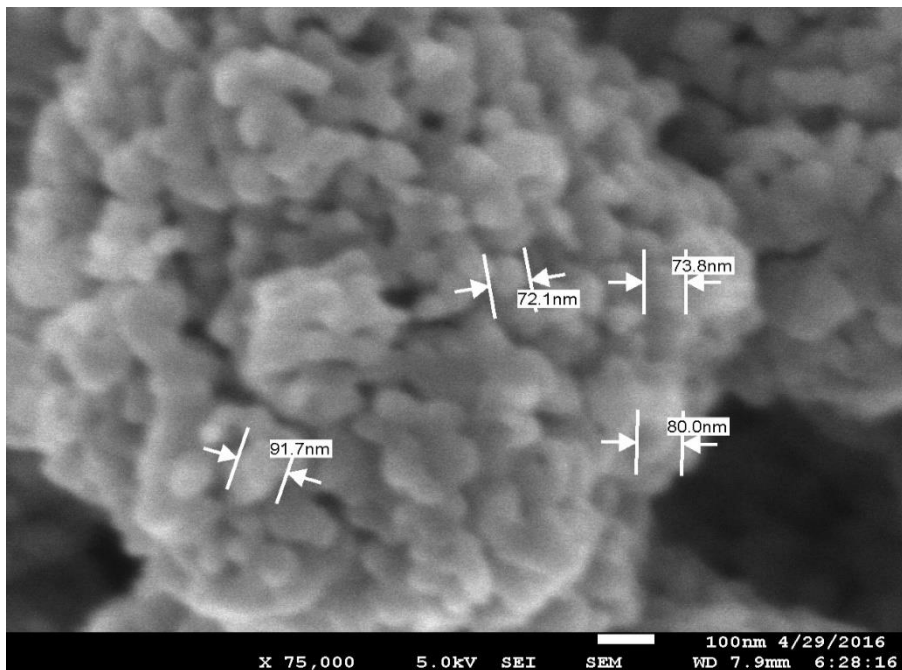


Figure 28 : Image MEB (SEM) des nanoparticules de Co_3O_4 issus du CoMal.

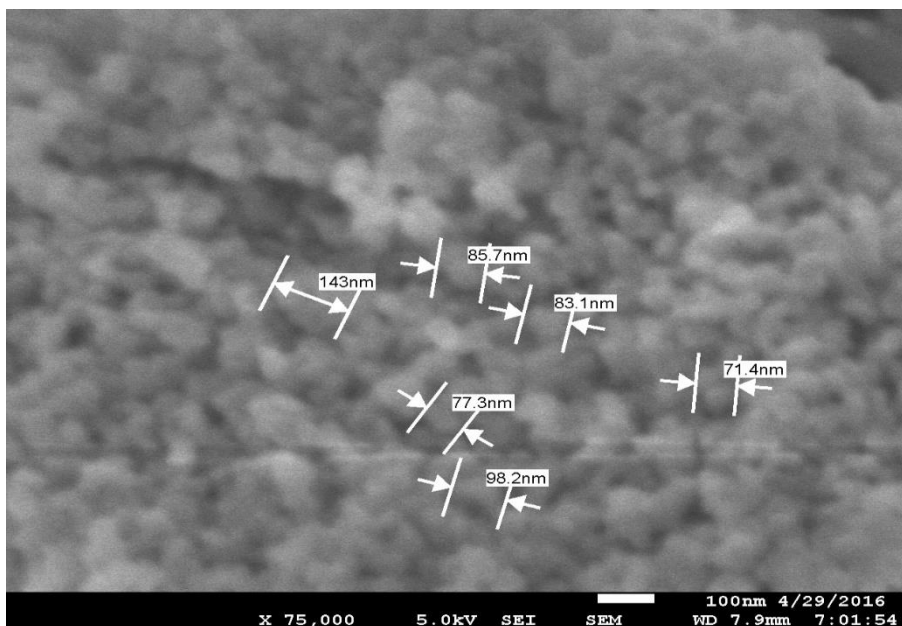


Figure 29 : Image MEB (SEM) des nanoparticules de Co_3O_4 issus du CoMal-OAm 10 mL.

INTÉRÊT PÉDAGOGIQUE

L'intérêt du travail effectué dans ce mémoire est de présenter aux apprenants l'importance que revêtent les études expérimentales dans un travail scientifique. L'enseignant de chimie dans l'exercice de sa fonction doit, autant que possible valoriser les activités expérimentales de terrain et de laboratoire. Ainsi, pendant cette phase de recherche, nous avons appris diverses techniques de laboratoire telles que : la filtration et la complexométrie, ainsi que l'utilisation de quelques appareils à l'instar de la balance électronique ; l'étuve et le four (pour calciner) ; le dispositif de filtration sous vide ; l'appareil de mesure du point de fusion et le thermocouple. Bref, ce travail a permis d'une part la familiarisation à la recherche, et d'autre part un usage scientifique plus efficient de l'outil informatique. Grâce à ce travail, le futur enseignant pourra :

- ❖ Mener à bien des expériences, expliquer les phénomènes qui ont lieu, tant du point de vue macroscopique que microscopique, dans les milieux réactionnels sans paraître néophyte aux yeux des élèves ;
- ❖ Transmettre aux élèves des aptitudes scientifiques leur permettant d'aborder logiquement des problèmes expérimentaux ;
- ❖ Transmettre de bonnes attitudes expérimentales aux élèves telles que le respect des règles de sécurité en laboratoire, la prudence de jugement et l'honnêteté intellectuelle.



**CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES**

Dans le cadre de ce travail, où il était question de caractériser les nanoparticules de cobaltite synthétisées à partir du cobalt(II) malonate et du cobalt(II) malonate-oleylamine. L'oleylamine a été utilisé comme surfactant afin d'étudier son influence sur les propriétés, la forme et la taille des nanomatériaux synthétisés par précipitation et sol-gel. Nous avons mené à bien :

- ❖ La synthèse des malonates métalliques (CoMal et CoMal-OAm (10 et 20 mL)) par métathèse en solution aqueuse et les complexes obtenus ont été mélangé à l'oleylamine à différentes proportions ;
- ❖ La caractérisation des précurseurs CoMal et CoMal-OAm (10 et 20 mL) par le test de solubilité, l'analyse élémentaire, la spectroscopie FTIR, et par analyse thermique.
- ❖ La décomposition des précurseurs dans un four cylindrique à 500 °C et l'analyse des produits de décomposition par diffraction sur poudre des rayons X et par microscopie électronique à balayage.

Nous pouvons donc affirmer que, l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) a été obtenu et que l'ajout du surfactant oleylamine a permis d'une part de réduire l'agglomération des particules synthétisées et d'autre part de rendre la surface de ces nanoparticules plus homogène, ce qui pourra optimiser les propriétés électriques de la cobaltite synthétisée.

En perspective, les oxydes synthétisés pourront par la suite être déposés sous forme de couches minces et servir comme catalyseur dans les processus biologiques.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bhatt. (2011) Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles. *Mater Chem Phys*(125), 347-350.
- Bhattacharjee C. R. (2012) Surfactant mediated low temperature thermal decomposition route to zinc oxide nanocrystals. *Materials Letters*, 108-111.
- Bickley R. I. (1992) Vibrational spectroscopic study of nickel (II) malonate, $\text{Ni}(\text{COO}.\text{CH}_2.\text{COO}).2\text{H}_2\text{O}$ and its aqueous solution. *Journal of molecular structure*, 21-28.
- Brinker J. & Scherer G. W. (1990) The physics and chemistry of sol-gel processing. *Sol-gel science Academic Press*.
- Carpepineti M. & Giglio M. (1993) Transition from semi-order to disorder in the aggregation of dense colloidal solutions. *Physical Review Letters*, 70 - 77.
- Collignon F. (26 février 2008) *Cahier technologique Sol-Gel*. B-7180-Belgium: Centre de Ressources Technologiques en Chimie (CERTECH). 139 pages.
- Comoton C. (1996) *An introduction to chemistry*. New Jersey: Rev. Ed. D. Van Nostrand Compagny, New Jersey, p 55.
- Dazzazi A. (2013) *Synthèse et caractérisation de nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique : vers des applications biomédicales*. Toulouse (France): Thèse de Doctorat. Université de toulouse.
- Djouama M. (2014) *Etude des diagrammes de diffraction des rayons X des composés ioniques de type NaCl*. République Algérienne Démocratique et Populaire: Mémoire de Master, Université Med Khirder Biskra.

Ebede G. R. (2015) *Nanoparticules d'oxyde de nickel obtenu par sol-gel à partir du nickel malonate : synthèse et caractérisation*. Mémoire de D.I.P.E.S II, ENS de Yaoundé. Université de Yaoundé I. Yaoundé. Cameroun. 84 pages.

Elliott S. B. (1946) *The Alkaline Earth and heavy metal soaps*. New York: Reinhold.

Farhadi S. (2013) Synthesis, characterization, and investigation of optical and magnetic properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(69), 1-9.

Fernandez-Osorio A. (2009) Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 nano- octahedra and their magnetic properties. *Review of Advanced Material Science*, 22, 60-66.

Fierro J. L. (2005) *Metal Oxides: Chemistry and Application*. London: CRC Press Taylor & Francis Group. 783 pages.

Galwey A. (1974) The preparation, properties, crystal lattice and thermal decomposition reactions of cobalt malonate dehydrate. *Thermochimica Acta*(10), 161-176.

Geetha K. (Autumn 2014) Synthesis and characterisation of Copper and Copper Oxide nanoparticles by thermal decomposition method. *International Journal of Nano Dimensions*, 5(4), 321 - 327.

Geladi P. Grahn H. and Burger J. (2007) Multivariate images, hyperspectral imaging: background and equipment. In: Grahn, H., Geladi, P. (Eds.), *Techniques and Applications of Hyperspectral Image Analysis*. John Wiley & Sons, West Sussex, England, pp. 1–15.

Griffiths. (2007) *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd ed.). Wiley-Blackwell.

Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. (2001). 5225 Verona Road Madison, WI 53711-4495 U.S.A. : Thermo Nicolet.

Kandpal N. D. (2014) Co-precipitation method of synthesis and characterisation of iron oxide nanoparticles. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 73, 87-90.

Kang G. S. (2010) Long-Term Inhalation Exposure to Nickel Nanoparticles Exacerbated Atherosclerosis in a Susceptible Mouse Model. *Environ Health Perspect*. 176 - 181.

Kellouche Y. (2010) Présentation et réalisation d'un essai thermogravimétrique sur le laitier d'El-hadjar. 8 pages.

Kumar (2000) Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chem Mater*(12), 2301-2305.

Mathew V. (2008) Optoelectronics and advanced Materials. *Rapids communications*, 2, 561-565.

Mbebi A. (2014) *Synthèse, caractérisation et décomposition thermique des malonates de nickel(II), de cobalt(II) et du malonate mixte de nickel-cobalt(II)*. Yaoundé: Mémoire de DI.P.E.S II, ENS Yaoundé. Université de Yaoundé I. Yaoundé. Cameroun. 76 pages.

Mourdikoudis S. & Liz-Marzán L. M. (2013) Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chemistry of Materials*. A - L.

Niederberger (2009) Synthesis of transition metal oxide nanoparticles by surfactant-assisted low-temperature thermal decomposition. In Niederberger, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents* (pp. 16-101). London: Springer-Verlag.

- Papaefthymiou G. C. (1997) Novel γ -Fe₂O₃/SiO₂ Magnetic Nanocomposites via sol-gel Matrix-Mediated synthesis. *Nanostructured Materials*(9), 185-188.
- Peter J. H. (1991) *Thermal methods analysis, Principles, applications and Problems*. New york: Chapman and Hall.
- Price (2000) Thermogravimetry of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*(8094).
- Sinkó K. (2011) Liquid-Phase Synthesis of cobalt Oxide Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 1-9.
- Sivasankar & Govindarajan S. (1996) Acetate and malonate complexes of cobalt (II), nickel (II) and zinc (II) with hydrazinium cation. Preparation, spectral and thermal studies. *Journal of Thermal Analysis*, 48, 1401-1413.
- Vallet (1972) *Thermogravimétrie, étude critique et théorique, utilisation, principaux Usages* (Vol. 55). (Gauthier-Villars, Ed.) Paris 6.
- Vogel (1951) *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. (Longmans, Ed.) London. Pages 361 - 362.
- Wang Y. (2010) Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Powder Technol*, 202, 130-136.
- Zhang S. (2009) The Effect of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles on Smooth Muscle Cells. *Nanoscale Ressources Letters*, 4, 70-77.
- Zhang X. (2010) Biodistribution and toxicity of nanodiamonds in mice after intratracheal instillation. *Toxicol Lett*, 2(198), 237-243.

ANNEXE

❖ **Calcul du taux de cobalt dans le CoMal et les CoMal-OAm (10 et 20 mL)**

D'après l'équation (4), nous avons :

$$n_{Co^{2+}} = n_{Co(OH)_2} \implies \frac{m_{Co^{2+}}}{M_{Co}} = \frac{m_{Co(OH)_2}}{M_{Co(OH)_2}} \dots\dots\dots(10)$$

$$\implies \boxed{m_{Co^{2+}} = \frac{m_{Co(OH)_2}}{M_{Co(OH)_2}} \times M_{Co}} \dots\dots\dots(11)$$

- Pour le CoMal :

A.N: $m_{Co^{2+}} = \frac{0,044}{(58,933+2 \times (16+1))} \times 58,933 = 2,79 \times 10^{-2} \text{ g}$

$$\boxed{\%Co^{2+} = \frac{m_{Co}}{m_{CoMal}} \times 100 = \dots \%} \dots\dots\dots(12)$$

A.N: $\%Co^{2+} = \frac{2,79 \times 10^{-2}}{0,05} \times 100 = 55,80 \%$

- Pour le CoMal-OAm (10 mL) :

A.N: $m_{Co^{2+}} = \frac{0,042 \times 58,933}{(58,933+2 \times (16+1))} \times 58,933 = 2,66 \times 10^{-2} \text{ g}$

$$\boxed{\%Co^{2+} = \frac{m_{Co}}{m_{CoMal-OAm (10 mL)}} \times 100 = \dots \%} \dots\dots\dots (13)$$

A.N: $\%Co^{2+} = \frac{2,66 \times 10^{-2}}{0,05} \times 100 = 53,27 \%$

- Pour le CoMal-OAm (20 mL) :

A.N: $M_{Co^{2+}} = \frac{0,038}{(58,933+2 \times (16+1))} \times 58,933 = 2,41 \times 10^{-2} \text{ g}$

$$\boxed{\%Co^{2+} = \frac{m_{Co}}{m_{CoMal-OAm (20 mL)}} \times 100 = \dots \%} \dots\dots\dots (14)$$

A.N: $\%Co^{2+} = \frac{2,41 \times 10^{-2}}{0,05} \times 100 = 48,19 \%$

❖ Calcul des rendements (Rdt) des malonates de cobalt synthétisés

$$Rdt = \frac{masse_{obtenue}}{masse_{attendue}} \times 100$$

.....(15)

- Cas du CoMal :

$$Rdt = \frac{2,07}{5} \times 100 = 41,40 \%$$

$$Rdt_{CoMal} = 41,40 \%$$

- Cas du CoMal-OAm 10 mL :

$$Rdt = \frac{0,307}{0,6} \times 100 = 51,17 \%$$

$$Rdt_{CoMal-OAm\ 10\ mL} = 51,17 \%$$

- Cas du CoMal-OAm 20 mL :

$$Rdt = \frac{0,402}{0,6} \times 100 = 67 \%$$

$$Rdt_{CoMal-OAm\ 20\ mL} = 67 \%$$

❖ Détermination de la proportion d'oleylamine dans le précurseur CoMal-OAm :

$$\frac{M_{CoMal-OAm}}{M_{OAm}} = \frac{461,933}{267} = 1,7300$$

$$\frac{2M_{CoMal-OAm}}{M_{OAm}} = \frac{2 \times 461,933}{267} = 3,46017$$

$$\frac{3M_{CoMal-OAm}}{M_{OAm}} = \frac{3 \times 461,933}{267} = 5,1900$$

Valeur expérimentale : Δ (%m) = 3,975

❖ TABLEAUX DES DONNÉES THERMOGRAVIMÉRIQUES

Tableau 14 : Données thermogravimétriques du CoMal sous air dans la plage

25,6 – 890,01 °C / (Belgique)

T (°C)	%m	T (°C)	%m	T (°C)	%m	T (°C)	%m	T (°C)	%m
25.5997	100	163.513	98.9575	303.486	41.1616	441.119	41.1665	750.517	40.9568
29.1061	100.014	166.83	98.6359	306.542	41.157	444.574	41.1464	753.967	40.9613
32.539	100.003	170.134	98.1943	309.865	41.1809	448.032	41.1555	757.473	40.9481
35.9187	100.007	173.384	97.6526	313.254	41.1873	451.506	41.1573	761.036	40.9641
39.3341	99.9903	176.628	96.9843	316.692	41.1748	454.967	41.1393	764.507	40.963
42.7739	99.962	179.837	96.1497	320.135	41.1907	458.434	41.1362	767.923	40.9485
46.2289	99.956	183.021	95.141	323.602	41.1967	461.887	41.1385	771.429	40.9592
49.6887	99.94	186.209	93.9805	327.058	41.1902	465.351	41.1249	774.93	40.9653
53.1482	99.9082	189.334	92.6109	330.506	41.2006	468.805	41.1198	778.439	40.9534
56.6362	99.8934	192.486	91.0383	333.959	41.2068	472.276	41.1331	781.949	40.9594
60.102	99.8952	195.671	89.3246	337.424	41.1978	475.747	41.1181	785.531	40.9718
63.5583	99.8902	198.949	87.507	340.892	41.2033	479.21	41.1106	789.029	40.9596
67.0375	99.8729	202.426	85.7029	344.357	41.2104	482.693	41.1209	792.444	40.9684
70.506	99.8848	206.145	84.1405	347.834	41.1976	486.125	41.1115	795.973	40.9804
73.9701	99.8823	210.242	83.0912	351.295	41.2009	489.543	41.0937	799.469	40.9734
77.4551	99.8632	214.521	82.6216	354.767	41.2091	493.003	41.1017	802.97	40.9767
80.8964	99.8741	218.567	82.3438	358.251	41.1956	496.479	41.0964	806.535	40.9884
84.3769	99.8806	222.389	82.1605	361.728	41.1947	499.933	41.0688	810.001	40.9782
87.8431	99.8702	226.073	81.9989	365.208	41.2061	503.403	41.0828	813.458	40.976
91.3152	99.8668	229.664	81.8522	368.661	41.1865	506.898	41.0728	816.985	40.9887
94.7536	99.8754	233.213	81.7443	372.14	41.1866	510.379	41.0536	820.397	40.9779
98.2406	99.867	236.722	81.6314	375.615	41.1966	513.829	41.0652	823.866	40.967
101.686	99.856	240.237	81.5081	379.047	41.1823	517.293	41.0582	827.297	40.9738
105.135	99.869	243.732	81.4237	382.496	41.1812	520.709	41.0412	830.842	40.9482
108.597	99.8641	247.233	81.3319	385.963	41.1989	524.169	41.0563	834.274	40.9237
112.14	99.8586	250.725	81.2183	389.433	41.1852	527.626	41.0517	837.715	40.9213
115.747	99.8653	254.205	81.1226	392.901	41.1777	531.092	41.0351	841.303	40.9032
119.255	99.8658	257.706	81.0286	396.359	41.1927	534.562	41.0451	844.778	40.8699
122.679	99.849	261.2	80.905	399.814	41.184	538.028	41.0537	848.19	40.8546
126.079	99.8377	264.704	80.7684	403.262	41.1713	541.478	41.0389	851.679	40.8246
129.447	99.8425	268.258	80.6073	406.685	41.1836	544.909	41.0399	855.216	40.7791
132.855	99.8297	271.989	80.3323	410.1	41.1798	548.352	41.0496	858.695	40.7449
136.242	99.7944	281.07	70.9042	413.538	41.1676	551.849	41.037	862.211	40.7078
139.658	99.7647	290.584	58.5671	416.948	41.1744	555.41	41.0314	865.672	40.6378
143.087	99.734	297.441	48.0103	420.397	41.1693	558.945	41.0453	869.201	40.5613
146.518	99.6681	304.326	41.1169	423.821	41.1553	562.411	41.0355	872.683	40.4772
149.943	99.5851	310.242	40.6986	427.278	41.1675	565.847	41.021	876.168	40.3303
153.351	99.5086	302.212	41.0504	430.735	41.1679	569.298	41.0349	879.635	40.1277
156.784	99.3818	299.903	41.0976	434.202	41.1529	572.755	41.0328	883.09	39.8693
160.152	99.1931	301.005	41.1473	437.663	41.1673	576.156	41.0163	886.57	39.4852

Tableau 15 : Données thermogravimétriques du CoMal sous air dans la plage 28-500 °C / Cameroun.

T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)
28	0.175	212.1	0.163	299.6	0.121	336.4	0.083
66.4	0.175	216.3	0.163	301.7	0.12	337.7	0.082
66.8	0.175	217.2	0.162	302	0.118	337.9	0.081
67.4	0.175	218	0.162	304.3	0.117	338.2	0.081
69.9	0.175	219.1	0.162	304.6	0.115	338.5	0.081
70.9	0.174	219.6	0.162	305.7	0.115	339.2	0.079
72	0.174	220.9	0.161	306.9	0.115	339.5	0.077
73.5	0.173	222.5	0.161	307	0.113	340	0.076
73.8	0.173	227	0.161	307.8	0.113	341.5	0.076
88.3	0.173	231.1	0.156	308.3	0.113	342.3	0.074
88.9	0.173	231.5	0.156	308.8	0.113	345.2	0.073
95.3	0.173	232.3	0.156	310.2	0.112	346.1	0.071
115.1	0.172	232.7	0.154	310.6	0.11	346.4	0.071
119.8	0.172	234	0.154	311.4	0.109	347.1	0.071
120.2	0.172	234.4	0.154	312.5	0.108	349.3	0.071
121.6	0.172	235.7	0.152	312.9	0.106	350.4	0.068
129.5	0.17	236.1	0.15	313.8	0.105	350.6	0.068
130.6	0.17	244.2	0.15	313.9	0.104	351	0.068
163.8	0.17	245.5	0.15	314.2	0.103	351.2	0.068
169.7	0.17	247.1	0.15	316.3	0.102	354.1	0.068
172.6	0.17	247.6	0.15	317	0.099	354.3	0.067
173.8	0.17	248.8	0.15	320.3	0.099	354.6	0.065
175.4	0.17	249.1	0.146	320.6	0.098	354.9	0.065
176.1	0.168	250.3	0.142	321.4	0.099	355.5	0.065
176.5	0.168	250.7	0.141	321.7	0.097	355.8	0.065
182.2	0.167	256.4	0.141	322.4	0.094	356.4	0.062
182.8	0.167	257.7	0.141	322.7	0.092	356.6	0.062
186.4	0.167	261.9	0.141	322.8	0.092	357.2	0.062
187.8	0.167	264.6	0.141	323.6	0.091	359.1	0.061
188.9	0.167	269.3	0.138	324.4	0.09	360.8	0.061
189.6	0.167	270.4	0.137	324.9	0.09	362.6	0.061
195.5	0.167	277.7	0.135	325.7	0.09	366.1	0.059
204.4	0.166	278.8	0.131	326	0.089	366.7	0.059
204.7	0.166	279.1	0.131	326.7	0.089	368	0.059
207.1	0.166	286.1	0.129	327	0.087	368.8	0.057
207.6	0.165	288.5	0.128	329.1	0.086	371.2	0.057
207.8	0.165	289	0.126	329.8	0.084	372.7	0.057
208.8	0.165	297.2	0.126	330.1	0.083	375.7	0.057
210.5	0.165	297.5	0.125	330.2	0.083	400	0.057
210.9	0.163	298.5	0.122	336.2	0.083	500	0.057

Tableau 16 : Données thermogravimétriques du CoMal-OAm (10 mL) sous air dans la plage 27,8 - 600 °C.

T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)
27.8	0.239	271.1	0.18	318.8	0.129	353.7	0.063
27.9	0.237	272.5	0.178	319.8	0.129	372.8	0.057
29.9	0.235	273	0.178	320.7	0.125	373.1	0.035
30.1	0.235	274	0.176	321	0.123	373.6	0.033
30.7	0.234	274.3	0.171	321.8	0.123	392.6	0.03
31	0.233	283.2	0.17	322	0.12	392.8	0.028
31.6	0.229	284	0.17	322.8	0.114	400.2	0.025
32.5	0.229	284.3	0.165	323.1	0.11	400.4	0.025
34.6	0.226	307.6	0.164	323.8	0.106	402.1	0.022
34.8	0.223	307.9	0.161	324	0.1	402.6	0.02
35.9	0.219	308.8	0.159	324.1	0.096	494.6	0.01
36.2	0.214	309.1	0.157	325	0.089	494.8	0.006
38	0.211	310	0.155	325.8	0.088	500	0.006
38.2	0.208	310.2	0.155	327.6	0.088	600	0.006
39	0.204	310.9	0.155	327.8	0.086		
39.4	0.2	311.3	0.156	336.7	0.082		
183.3	0.198	312	0.154	337.3	0.079		
184.7	0.195	312.4	0.153	337.5	0.076		
185.2	0.191	314.1	0.152	337.7	0.074		
186.5	0.188	314.5	0.15	338.5	0.074		
188	0.188	315.6	0.149	339	0.074		
188.8	0.187	316.4	0.145	341.3	0.072		
189.4	0.185	316.7	0.142	342	0.07		
189.7	0.181	317.9	0.14	342.2	0.069		
257.4	0.181	318	0.137	349.7	0.065		
270.5	0.18	318.5	0.131	353.1	0.065		

Tableau 17 : Données thermogravimétriques du CoMal-OAm sous air dans la plage 25,3517 – 878,04 °C / Belgique.

T (°C)	%m	T (°C)	%m	T (°C)	%m	T (°C)	%m	T (°C)	%m	T (°C)	%m
25.3517	100	177.09	91.2277	326.064	37.3026	473.645	37.2491	621.1	37.2816	772.815	37.3375
29.4325	99.9845	180.603	91.0235	329.219	37.308	477.099	37.2547	624.551	37.2856	776.354	37.3475
33.6209	99.9277	184.105	90.819	332.588	37.306	480.547	37.2485	628.06	37.277	779.864	37.3486
37.4797	99.8902	187.612	90.5956	335.995	37.2957	483.972	37.259	631.532	37.2892	783.398	37.3587
41.1671	99.8389	191.145	90.3875	339.468	37.3026	487.404	37.2548	635.847	37.2841	786.914	37.3657
44.7742	99.7894	194.635	90.1578	342.913	37.285	490.789	37.2596	639.478	37.2855	790.435	37.3728
48.3195	99.7359	198.148	89.9389	346.36	37.2903	494.2	37.2552	642.998	37.2869	793.969	37.3812
51.8294	99.6683	201.656	89.7047	349.811	37.2777	497.593	37.2564	646.49	37.2812	797.666	37.3866
55.3101	99.6103	205.157	89.4709	353.262	37.28	500.988	37.2585	650.024	37.2866	801.292	37.396
58.7765	99.5206	208.657	89.232	356.734	37.274	504.425	37.2536	653.505	37.2788	804.645	37.3973
62.2384	99.4341	212.137	88.9703	360.206	37.266	507.865	37.2584	656.964	37.2838	808.242	37.4085
65.6661	99.3206	215.638	88.7159	363.67	37.27	511.302	37.2494	660.437	37.2785	811.84	37.4086
69.1034	99.1927	219.142	88.4309	367.143	37.2594	514.72	37.2485	663.866	37.2797	815.34	37.42
72.5328	99.0431	222.635	88.1383	370.585	37.2661	518.15	37.248	667.357	37.2815	818.862	37.4217
75.9351	98.862	226.145	87.8183	374.046	37.2578	521.543	37.2439	670.886	37.2789	822.314	37.4209
79.3462	98.6637	229.668	87.472	377.507	37.257	524.967	37.2559	674.342	37.2823	825.847	37.4263
82.7563	98.4269	233.203	87.117	380.931	37.2587	528.387	37.2489	677.857	37.2789	829.399	37.4255
86.1626	98.1819	236.753	86.7207	384.362	37.2444	531.825	37.2583	681.33	37.2847	832.874	37.4377
89.5648	97.8886	240.297	86.3186	387.803	37.256	535.251	37.256	684.791	37.2782	836.486	37.4377
92.9803	97.5798	243.878	85.8804	391.251	37.244	538.667	37.2558	688.296	37.282	839.896	37.4435
96.3653	97.2317	247.457	85.4215	394.721	37.2545	542.07	37.2665	691.795	37.283	843.359	37.4481
99.8029	96.8665	251.045	84.9464	398.154	37.2458	545.491	37.259	695.405	37.2771	846.887	37.4507
103.264	96.4992	254.614	84.4466	401.61	37.2469	548.93	37.2734	698.95	37.2845	850.385	37.4669
106.745	96.1286	258.159	83.9564	405.051	37.2479	552.366	37.2688	702.236	37.2806	853.793	37.4657
110.272	95.7829	261.703	83.4321	408.475	37.2407	555.859	37.2778	705.534	37.2849	857.224	37.4868
113.786	95.4263	265.229	82.9086	411.877	37.2547	559.342	37.2784	709.381	37.2834	860.563	37.4953
117.207	95.1022	268.715	82.3651	415.281	37.2459	562.757	37.2759	712.919	37.2836	864.202	37.5046
120.501	94.7719	272.156	81.7895	418.696	37.2505	566.169	37.2871	716.513	37.2877	867.683	37.516
123.928	94.4728	275.625	81.1962	422.043	37.2515	569.587	37.2816	720.074	37.2842	871.14	37.505
127.543	94.1861	279.048	80.5287	425.51	37.2464	572.987	37.2938	723.37	37.2898	874.592	37.484
131.182	93.9032	282.479	79.8072	428.962	37.2529	576.316	37.291	727.074	37.2872	878.04	37.4177
134.823	93.647	285.894	78.979	432.406	37.2436	579.733	37.2963	730.46	37.2865		
138.415	93.3886	289.294	78.0291	435.861	37.2568	583.175	37.2979	733.99	37.2912		
141.978	93.1599	292.712	76.8541	439.29	37.2508	586.572	37.2941	737.52	37.2881		
145.53	92.9351	296.143	75.2458	442.718	37.2569	589.992	37.3035	741.049	37.2968		
149.032	92.7369	299.712	72.8591	446.145	37.2526	593.457	37.2951	744.579	37.3019		
152.56	92.5358	303.678	69.0006	449.568	37.2504	596.909	37.2967	748.122	37.3072		
156.048	92.3408	316.494	54.5828	453.014	37.2566	600.413	37.2966	751.663	37.3129		
159.566	92.1614	336.921	42.4973	456.464	37.2471	603.845	37.2876	755.198	37.3171		
163.074	91.9719	342.593	40.0083	459.913	37.2574	607.28	37.2954	758.702	37.325		
166.561	91.7993	342.702	38.1385	463.35	37.2496	610.757	37.2861	762.223	37.3241		
170.071	91.6076	328.228	37.2188	466.794	37.2517	614.206	37.2914	765.747	37.3326		
173.588	91.4278	323.828	37.2992	470.215	37.2525	617.671	37.2854	769.291	37.3347		

Tableau 18 : Données thermogravimétriques du CoMal-OAm (20 mL) sous air dans la plage 69,1 - 750 °C.

T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)	T (°C)	m (g)
69.1	0.045	187.9	0.022	201.3	0.001	693	0.001
95.6	0.045	189	0.02	438.9	0.001	698.9	0.001
96.8	0.043	190.7	0.018	525.8	0.001	701.1	0.001
100.5	0.043	191.1	0.017	543.9	0.001	706.4	0.001
102	0.043	192	0.017	561.7	0.001	748.9	0.001
112.2	0.041	193.7	0.014	596.6	0.001	750	0.001
113.8	0.037	195.2	0.014	616.3	0.001		
114.7	0.031	196.6	0.014	638.5	0.001		
115.9	0.029	197.6	0.012	648.5	0.001		
185.2	0.024	198	0.011	649.2	0.001		
186	0.024	199	0.011	654.2	0.001		
186.4	0.023	199.5	0.006	683.8	0.001		