



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 36581 B1** (51) Cl. internationale : **H01F 1/00**

(43) Date de publication :
30.06.2016

(21) N° Dépôt :
36581

(22) Date de Dépôt :
17.12.2013

(71) Demandeur(s) :
MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
BELAICHE MOHAMMED ; BRICHE SAMIR ; MOUHIB YASSINE ; YASSINE REDOUANY

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES DE CHROMITE SUBSTITUÉE À USAGE INDUSTRIEL**

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet la fabrication et la caractérisation d'un nouveau matériau oxyde a structure spinelle de formule $\text{CoFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, a propriétés magnétiques spécifiques, optimisées et stabiisées, leur préparation et leur application dans le domaine du couplage magnéto-électrique et dans les piles a combustible a oxyde solide. Plus particulierement, la présente invention concerne l'élaboration de ce composé sous forme de nanoparticules a température relativement basse. L'invention s'applique, en particulier, aux multiferroiques ferroélectriques et antiferromagnétiques.

Élaboration et caractérisation de nanoparticules de chromite substituée à usage industriel

Domaine de l'invention

La présente invention a pour objet la fabrication et la caractérisation d'un nouveau matériau oxyde à structure spinelle de formule $\text{CoFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, à propriétés magnétiques spécifiques, optimisées et stabilisées, leur préparation et leur application dans le domaine du couplage magnéto-électrique et dans les piles à combustible à oxyde solide.

Plus particulièrement, la présente invention concerne l'élaboration de ce composé sous forme de nanoparticules à température relativement basse.

L'invention s'applique, en particulier, aux multiferroïques ferroélectriques et antiferromagnétiques.

Etat de la technique

Les chromites de métaux de transition MCr_2O_4 (M = Co, Cu, Mn, Ni et Zn), ayant une structure de type spinelle ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs importances technologiques considérables durant les vingt dernières années. En conséquence, de tels matériaux ont une utilisation très répandue dans les applications telles que les pigments résistants à la chaleur, les réfractaires ayant des propriétés optiques, protection de revêtement pour les interconnecteurs dans les systèmes de pile à combustible solide, ainsi que des catalyseurs pour la décomposition des polluants organiques chlorés. [Fino, D.; Russo, N.; Saracco, G.; Specchia, V. J. Catal. 2006, 242,38-47][Kim, D.-C.; Ihm, S.-K. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 222-226][Zavyalova, U.; Nigrovski, B.; Pollok, K.; Langenhorst, F.; Müller, B.; Scholz, P.; Ondruschka, B. Appl. Catal., B 2008, 83, 221-228][Bayhan, M.; Hashemi, T.; Brinkman, A. W. J. Mater. Sci. 1997, 32, 6619-6623][Yokomizo, Y.; Uno, S.; Harata, M.; Hiraki, H.; Yuki, K. Sens. Actuators 1983, 4, 599-606][A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs and L. M. Levinson, Phys. Rev. Lett. 1975, 34,

594][D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak and A. E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, **145**, 343][R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr. And S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, **77**, 394].

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) font partie des piles les plus étudiées actuellement. Elles sont prévues essentiellement pour les applications stationnaires avec une puissance de sortie allant de 1 kW à 2 MW et des rendements pouvant atteindre 70 %. Leur spécificité réside dans leur haute température de fonctionnement de l'ordre de 900 °C. Ces piles peuvent utiliser de l'hydrogène mais également d'autres types de combustible : méthane, butane, gaz de fermentation, gaz naturel, essence et gazole, qui dans certains cas peuvent subir un reformage direct à l'anode, on parle alors de reformage interne (procédé de fabrication d'hydrogène par conversion catalytique du méthane ou hydrocarbures saturés légers). Il s'agit en général d'une réaction de Vaporeformage utilisant de la vapeur d'eau et produisant de l'hydrogène et du CO. Cette réaction ne peut avoir lieu qu'à haute température (au-dessus de 800 °C). Toutefois l'utilisation de combustible autre que l'hydrogène, nécessite la mise au point de nouveaux catalyseurs permettant le reformage du combustible dans l'anode, tout en assurant son oxydation électrochimique. Les chromites sont des candidats potentiels pour utilisation comme anode. Ces matériaux présentent notamment un coefficient d'expansion thermique voisin de celui des autres céramiques de la pile et une bonne conduction électronique.

D'autre part, les chromites servent souvent comme systèmes modèles pour étudier les phénomènes magnétiques à basse température. Les matériaux magnétiques sont courants dans les domaines technologiques et subissent constamment des modifications pour s'adapter aux exigences des dispositifs modernes. En particulier, les progrès qui attirent l'attention des industrielles sont celles qui élargissent le champ d'application de ces matériaux en utilisant la synergie de leurs propriétés. Par exemple, CoCr_2O_4 est le premier matériau multiferroïque dans lequel la polarisation électrique est induite par un ordre magnétique spiral [Yamasaki, Y.; Miyasaka, S.; Kaneko, Y.; He, J.-P.; Arima, T.; Tokura, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, **96**, 207204]. Rappelons que le multiferroïsme est le résultat d'un couplage entre les différents types de paramètres qui régissent les propriétés magnétiques et ferroélectriques, et il est

particulièrement prometteur pour les applications dans les dispositifs technologiques comme la perspective de contrôler les propriétés magnétiques par un champ électrique externe et vice versa.

Les chromites cristallisent dans une structure spinelle cubique de groupe d'espace $Fd3m$ et tous les chromites de métaux de transition sont sans exception, des spinelles normales en raison de la grande énergie de stabilisation du champ de ligand octaédrique des cations Cr^{3+} . Cela signifie que la structure cristalline est constituée d'atomes de métal de transition magnétiques ou non magnétiques occupant toute les sites tétraédriques et des atomes de chrome magnétiques occupant la totalité des sites octaédriques.

En revanche, les ferrites MFe_2O_4 peuvent adopter une structure spinelle normale, inverse ou partiellement inverse. La raison de ceci est que le cation Fe^{3+} ($3d^5$) ne présente pas de stabilisation de champ de ligand et donc il n'y a pas de préférence pour l'une ou l'autre site de coordination. En outre, il a également été montré que Cr^{3+} peut être remplacé par d'autres cations métalliques de même valence et de rayon semblable, tels que Fe^{3+} . D'autre part, il a été montré que les chromites et les ferrites sont capables de former des solutions solides du type $MCr_{2-x}Fe_xO_4$ sur toute la plage de composition, c'est-à-dire, $0 \leq x \leq 2$. En conséquence, les propriétés optiques, magnétiques, électroniques peuvent être ajustées par variation de la distribution cationique dans les sites de coordination tétraédriques et octaédriques [Suchomski, C. ; Iimura, K. ; Reitz, C. ; Brezesinski, C. ; Esteves de Araujo, J. ; de Sousa, C. ; Rohnke, M. ; Brezesinski, T. ; *Chem. Mater.* 2012, 24, 155-165].

Les propriétés des différentes terres rares ont permis le développement d'une gamme sans cesse diversifiée d'applications de très haute valeur ajoutée : aéronautique, automobile (véhicules hybrides et électriques), défense, générateurs d'énergie (éoliennes, panneaux photovoltaïques), santé (imagerie par résonance magnétique), technologies de l'information et de la communication. A titre d'exemple, l'industrie des catalyseurs a permis aux lanthanides un débouché considérable, avec la mise au point de catalyseurs à base de terres rares pour le cracking du pétrole. Ces catalyseurs qui améliorent le rendement du cracking (en fractions plus légères) sont peu coûteux, car on les fabrique à partir de zéolites (aluminosilicates de sodium) où le sodium a été échangé par des mélanges de terres cériques (La, Nd, Pr). L'oxyde de cérium joue

également un rôle important dans le domaine des catalyseurs pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer le niveau d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote NO_x en azote et eau, avec oxydation simultanée des imbrûlés (monoxyde et dioxyde d'azote et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau.

Les terres rares ont également des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer, cependant l'ordre magnétique n'existe qu'à des températures inférieures à celles de l'ambiante. A température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on a cherché à combiner les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 400-500 °C). Cela a débouché sur les alliages terres rares/métaux de transition et sur l'industrialisation des aimants samarium/cobalt ($T_c > 700$ °C) dont les densités d'énergie volumique sont supérieurs à 0,16 MJ/m³ avec des champs coercitifs de l'ordre de 800 kA/m contre des valeurs ne dépassant pas 30 à 50 kJ/m³ pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co. Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs (par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs).

Le procédé industriel le plus éprouvé et le plus répandu est la voie solide (méthode conventionnelle), ce qui implique une réaction à l'état solide entre les précurseurs tels que les oxydes, les hydroxydes et les carbonates. Un inconvénient majeur dont est affectée la méthode conventionnelle, est qu'elle utilise des températures de calcination très élevées généralement entre 900 et 1200°C, en raison de la faible diffusion des réactifs [F.J. Burghart et al. *Physica B* **289-290** (2000) 286-290] [C.T. Lie et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **239** (2002) 160-163][T. Shimada et al. *Journal of Alloys and Compounds* **379** (2004) 122-126]. Ce qui conduit à l'obtention d'une poudre non homogène, à large distribution de taille de particule. D'autre part, la méthode conventionnelle offre un mauvais contrôle de la composition chimique et de la morphologie, qui influencent inéluctablement les propriétés magnétiques.

Pour la fabrication de nanoparticules de chromites substitués et dopés terres rares, les poudres doivent répondre à des caractéristiques très précises. Elles doivent avoir notamment une bonne

homogénéité de taille, de bonnes caractéristiques de compressibilité et une aptitude à la densification par frittage. Mais aussi l'homogénéité de la répartition des terres rares est un critère important dont les propriétés finales du matériau fritté dépendent énormément. Une homogénéité élevée de cette répartition, dans chaque pastille frittée est tout à fait favorable pour l'obtention d'une multitude d'interactions magnétiques de spin type Me – Me, TR - TR et Me – TR [J. Prado-Gonjal et al. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 313-320].

Parmi les procédés de synthèse des oxydes, on peut distinguer trois grandes familles de selon la manière dont est obtenue la phase solide à partir du mélange initial en solution : les procédés par co-précipitation, les procédés sol-gel et enfin les procédés solvothérmal :

- La coprécipitation est la méthode la plus largement mentionnée dans la littérature, avec des solutions basiques variées exploitées pour convertir les sels métalliques en espèces hydroxydes
- Selon un principe analogue, les voies sol-gel permettent d'atteindre l'état solide par l'intermédiaire d'une étape de gélification
- Les procédés solvothérmal permettent la réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothérmal ou non aqueux = solvothérmal) dans un milieu confiné à une température plus élevée que la température d'ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante. De fait ils conduisent à des matériaux très denses et originaux.

Les deux derniers types de procédés de synthèse à savoir le procédé sol-gel et le procédé solvothérmal ne concernent pas directement le domaine de l'invention. Les procédés sol-gel présentent de nombreux inconvénients à savoir, temps de processus long, coût de production parfois élevé, maîtrise du procédé souvent délicate. Ceci fait qu'actuellement le sol-gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie et ne fait l'objet que d'une très faible diffusion commerciale.

Les inconvénients de la synthèse solvothérmale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de température et de pression,

Élaboration et caractérisation de nanoparticules de chromite substituée à usage industriel

Abrégé :

La présente invention a pour objet la fabrication et la caractérisation d'un nouveau matériau oxyde à structure spinelle de formule $\text{CoFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, à propriétés magnétiques spécifiques, optimisées et stabilisées, leur préparation et leur application dans le domaine du couplage magnéto-électrique et dans les piles à combustible à oxyde solide.

Plus particulièrement, la présente invention concerne l'élaboration de ce composé sous forme de nanoparticules à température relativement basse.

L'invention s'applique, en particulier, aux multiferroïques ferroélectriques et antiferromagnétiques.

le temps de réaction, les conditions de pH du milieu,... Du fait de la complexité des interactions entre les différents paramètres de synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques. Un travail important doit être alors mené pour obtenir des produits purs avec des rendements aussi élevés que possible. Un autre problème dont il est affecté la synthèse solvothermal, est que seul les états initial et final sont connus, tandis que les étapes intermédiaires restent inconnues, c'est la fameuse « boîte noire ».

Les procédés de synthèse basés sur la coprécipitation, font intervenir la préparation intermédiaire d'un sel insoluble, qui est ensuite séparé et calciné, pour obtenir l'oxyde désiré.

Ces procédés permettent habituellement d'obtenir, après calcination, des oxydes mixtes de meilleure qualité. En effet, la coprécipitation offre la possibilité de moduler les caractéristiques physico-chimiques des composés avec plus de souplesse, en agissant sur les paramètres opératoires de la coprécipitation et de la calcination.

Descriptif de l'invention

La méthode retenue pour la fabrication de nanoparticules de $\text{CoCr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ est la coprécipitation simultanée à pH constant qui consiste à réaliser la précipitation contrôlée d'une solution de sels de métaux divalents et trivalents en proportion adéquates par une solution basique.

Les solutions sont préparées en dissolvant les précurseurs type sels métalliques ($\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{ErCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), (FeCl_3), ($\text{GdCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{SmCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$) et NaOH dans de l'eau désionisée.

Au préalable, nous avons préparé deux solutions aqueuses de réactifs divalents et trivalents. La première est une solution à 0,2M en cations Co^{2+} , et la deuxième est une solution à 0,4M en cations Fe^{3+} , Cr^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} et Sm^{3+} avec les ratios molaires $\text{Fe}^{3+} : \text{Cr}^{3+} : \text{Er}^{3+} : \text{Gd}^{3+} : \text{Sm}^{3+} = 0,16 : 0,16 : 0,02 : 0,04 : 0,02$. Les deux solutions de cations métalliques sont mélangées dans un ballon, ensuite porté à reflux à 60°C pendant 15 minutes sous agitation mécanique à 425 rpm.

Après, on augmente la température jusqu'à 80°C, puis on ajoute 6,34 mmol de l'acide oléique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$). Celui-ci est employé souvent comme agents tensio-actifs. En

effet, le rapport entre les réactifs de départ et l'agent tensio-actif, est un paramètre décisif pour le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules.

A 80°C, on ajoute goutte à goutte 25 ml de soude à 3M pendant 30 minutes. Ensuite, on laisse réagir pendant 15 minutes, puis on rajoute la deuxième 25 ml de NaOH à 3M, et on laisse le mélange sous agitation pendant 45 minutes.

Après l'étape de mûrissement on arrête le chauffage et on laisse refroidir le mélange. A température ambiante, on récupère le précipité par filtration. Ensuite le précipité est lavé à l'eau distillée chaude, pour éliminer NaCl produit secondaire de la réaction. Enfin Le précipité filtré est séché dans une étuve à 80°C pendant une nuit.

La poudre séchée est ensuite broyée finement avant d'être calcinée à 500°C pendant 2 heures dans un four à moufle pour obtenir la phase spinelle cristallisée.

Description des figures :

Figure 1 : Le comportement thermique sous air a été suivi par analyse thermogravimétrique en montée de température (de 20 à 1000°C à raison de 10°C/min) sur le mélange séché non calciné. Le thermo-gramme présenté révèle une perte de masse globale d'environ 22%. La courbe dérivée DTG, permet de déceler les étapes majeures de l'analyse thermique de l'échantillon. Quatre pics ont été mis en évidence sur la courbe DTG, ils décrivent les quatre étapes majeures qui se produisent au cours du traitement thermique.

- De 20 à 100°C : départ des molécules d'eau atmosphériques adsorbées à la surface des particules.
- La deuxième perte est aux alentours de 160°C est attribuée au départ de groupements hydroxyde ou d'eau de structure.
- De 200 à 500°C : décomposition de l'acide oléique. A 300°C la perte de poids évolue de façon plus lente et elle se stabilise aux alentours de 550°C.

Figure 2 : Le diffractogramme X de la poudre calcinée à 500°C en superposition avec la référence (CoCr₂O₄ 00_001_1122) de la base de données ICDD. Le diffractogramme X obtenu à partir de la poudre de CoCr_{0,8}Fe_{0,8}Er_{0,1}Gd_{0,2}Sm_{0,1}O₄ est bien caractéristique de la structure spinelle cubique avec le groupe spatial Fd3m. On observe clairement les pics de diffraction à $2\theta(^{\circ}) = 30,4 ; 35,68 ; 39,83 ; 44,17 ; 54,2 ; 57,27 ; 63,69$ correspondant respectivement aux plans (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440). D'autre part signalons qu'aucune raie parasite d'impureté n'a été observée. La formule de Scherrer $d = \frac{0,91}{\beta \cos \theta}$ appliquée sur la réflexion la plus intense (311) permet de déterminer la taille des cristallites. Celle-ci est égale à 4 nm à 500°C. Le paramètre de maille calculé à 500°C est égal à 8,40373 Å il est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Figure 3 : le spectre FT-IR de la poudre de CoCr_{0,8}Fe_{0,8}Er_{0,1}Gd_{0,2}Sm_{0,1}O₄ obtenue à 500°C. La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) a été utilisée pour contrôler la pureté du produit, en détectant les bandes de vibration spécifiques de la structure spinelle. Le spectre FT-IR présente deux principales bandes. La première bande (ν_1) est située à environ 532 cm⁻¹, et la deuxième (ν_2) est à environ 632 cm⁻¹. Les deux bandes d'absorption infrarouge (ν_1) et (ν_2) correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons métal-oxygène respectivement dans les sites octaédriques et tétraédriques caractéristiques de la structure spinelle [M. Ptak et al. *Journal of Solid State Chemistry* 212 (2014) 218–226].

Figure 4 : représente l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Au-dessus de T_N , la courbe est presque représentée par une hyperbole, en dessous de T_N , le composé présente un comportement ferrimagnétique

Figure 5 : Représente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué M(H) pour la poudre de nanoparticules de CoCr_{0,8}Fe_{0,8}Er_{0,1}Gd_{0,2}Sm_{0,1}O₄. Les mesures magnétiques ont été effectuées à des températures de 5, 80 et 300K en appliquant un champ variant entre -50 et 50 kOe. Comme prévu, la courbe d'aimantation à 300K révèle un cycle d'hystérésis à faible champ coercitif, indiquant ainsi que les nanoparticules magnétiques sont

dans un état superparamagnétique, ce qui est prévisible vu que $T > T_B$. Des cycles d'hystérésis nettement ouverts ont été observés à $T = 5$ et 80K , en accord avec l'existence d'un ordre ferrimagnétique en dessous de la température de blocage. A fort champ, 50 kOe . Les valeurs d'aimantation à saturation pour $T = 5, 80$ et 300K , sont respectivement égales à $22,16 ; 4,96$ et 2.80 emu/g . on remarque que les valeurs atteintes par l'aimantation à haute température, notamment à 300 K , sont bien inférieures à celles mesurées à 5 K en raison des fluctuations thermiques.

Nous remarquons aussi que le champ coercitif est très élevé à basse température. Des résultats similaires ont été observés pour des nanoparticules de chromite ou de ferrite de cobalt par Ahn et al [Y. Ahn, E. J. Choi, Sehun Kim, Hang Nam Ok, Mater. Lett 50, 47 (2001), Takahashi, M. & Fine, M. E. J. Appl. Phys, 43, 4205 (1972)]. Le champ coercitif ne résulte pas d'une anisotropie de forme des nanoparticules mais de l'anisotropie magnétocristalline induite en particulier par les ions Co^{2+} . D'après la littérature, le champ coercitif croît lorsque la teneur en cobalt augmente. Pour les températures égales à 5 et 80K les valeurs obtenues sont égales à $3336,89$ et $3806,96\text{ Oe}$. Toutefois on note que le champ coercitif est plus important à 80K qu'à 5K ce qui constitue une anomalie. Ces valeurs sont en accord avec les résultats de M. Takahashi qui avait étudié des poudres de composition similaire. Il considère que lorsque le nombre d'éléments Co^{2+} par unité formulaire augmente, l'anisotropie magnétocristalline dans le matériau augmente.

D'autre part, les valeurs des aimantations rémanentes pour $T = 5, 80,$ et 300K sont respectivement $4,26, 2,71, 1,10\text{ emu/g}$. Nous constatons aussi que le rapport M_r/M_s à ces trois températures est égal respectivement à $0,19, 0,54, 0,39$, signalons l'anomalie obtenue à $T = 80\text{K}$, le rapport à une valeur de $0,54$ qui est presque égal à la valeur théorique de $0,5$ caractéristique des particules monodomaines uniaxiales sans interaction avec une orientation aléatoire des axes de facile aimantation.

Dans la chromite on sait que l'ion paramagnétique Cr^{3+} préfère occuper les sites octaédriques et plus on dope par des terres rares, plus la densité des ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques B diminue par migration de ces ions vers les sites tétraédriques A, ce qui réduit non seulement le moment magnétique du sous réseau B mais également l'interaction d'échange. Cela est dû au fait que le moment magnétique des ions Cr^{3+} ($3\ \mu_B$) est inférieure à celui de l'ion Fe^{3+} ($5\ \mu_B$) qui aboutit à la dilution de l'aimantation sur le site B et la réduction de la magnétisation de réseau. Des baisses similaires de l'aimantation et de la coercivité ont été signalées dans différents

ferrites par addition des ions Cr^{3+} . [A.A.Birajdar, S.E.Shirsath, R.H. Kadam, S.M. Patange, D.R. Mane, A.R. Shitre, Frequency and temperature dependent electrical properties of $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$), *Ceramics International* 38 (2012) 2963–2970] [L.Neel, Propriete s magnetiques des ferrites. Ferrimagnetisme et antiferromagnetisme, *Annals of Physics* 3(1948)137] [K.H.Rao, S.B. Raju, R. G. Gupta, R. G. Mendiratta, D.C. resistivity of indium doped Mn-Zn ferrites, *Solid State Communications* 36 (1980) 777–780]. La plus faible valeur du champ coercitif, H_c , signifie que le matériau a été ferrimagnétique doux. Cette particularité favorise son application dans les transformateurs à haute fréquence.

Tableau 1 : les valeurs de M_s , M_r et H_c enregistrées à différentes températures pour la poudre de $\text{CoCr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Er}_{0,1}\text{Gd}_{0,2}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$ obtenue à 500°C .

M_s	22,16 emu/g	4,96 emu/g	2,80 emu/g
H_c	3336,89 Oe	3806,96 Oe	530,71 Oe
M_r	4,26 emu/g	2,71 emu/g	1,10 emu/g

Revendications :

1. Chromite de cobalt substitué fer et dopé de terres rares **caractérisé en ce qu'il est de** formule chimique $\text{CoCr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Er}_{0,1}\text{Gd}_{0,2}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$.
2. Chromite selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de cristallisation est de 450 à 650°C.
3. Chromite selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la structure cristalline est cubique faces centrées avec le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$.
4. Chromite selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** La taille des cristallites varie de 4 à 10 nm.
5. Chromite selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les pourcentages massiques des constituants à savoir le cobalt, chrome, fer, Erbium, Gadolinium et Samarium sont égale à 28,276% ; 19,958% ; 21,436% ; 8,025% ; 15,089% et 7,2142% respectivement.
6. Chromite selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le champ coercitif (H_C) à 5 ; 80 et 300K est égale à 3336,89 ; 3806,96 et 530,71 Oe
7. Chromite selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'aimantation à saturation (M_S) à 5 ; 80 et 300K est égale 22,16 ; 4,96 et 2,80 emu/g
8. Chromite selon les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le moment rémanent (M_R) à 5 ; 80 et 300K est égale 4,26 ; 2,71 et 1,10 emu/g
9. Chromite selon les revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la température de blocage moyen (T_B) égale à 80K

- 10. Chromite selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport M_r/M_s à 5, 80 et 300K est égal respectivement à 0,19, 0,54 et 0,39**

1/5

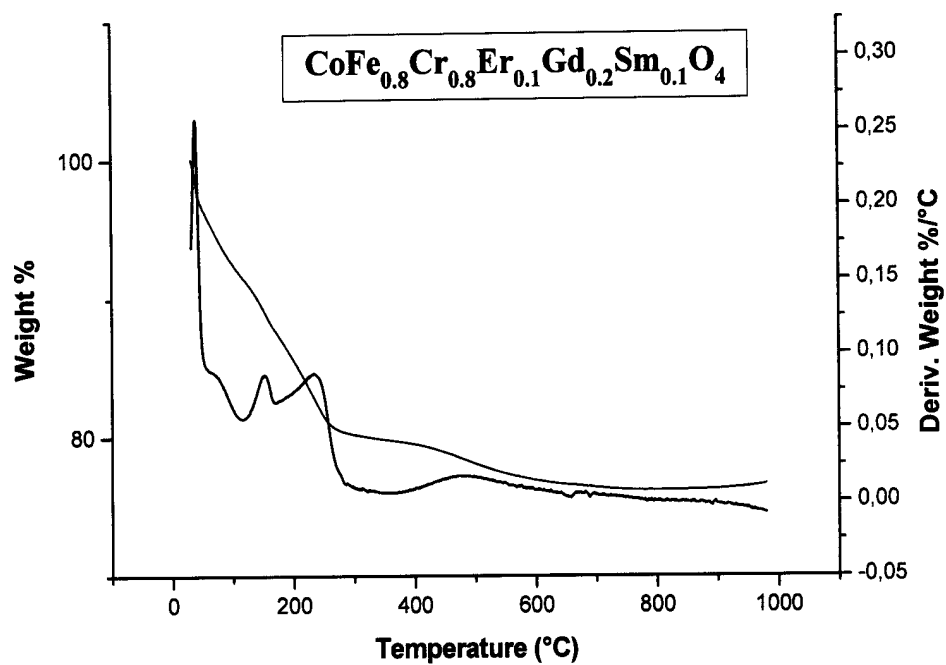


Figure 1

2/5

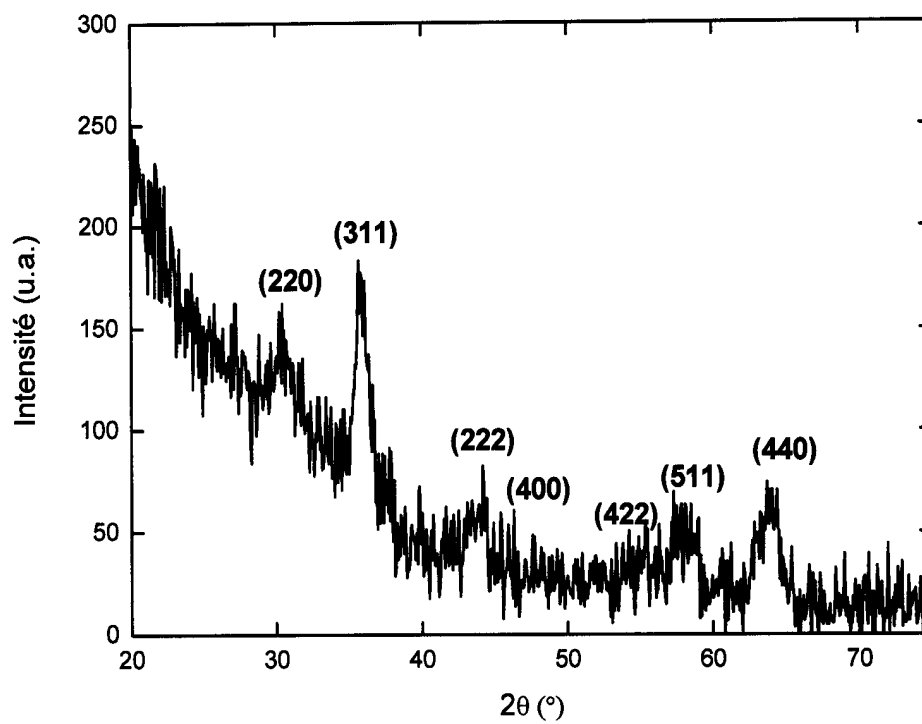


Figure 2

3/5

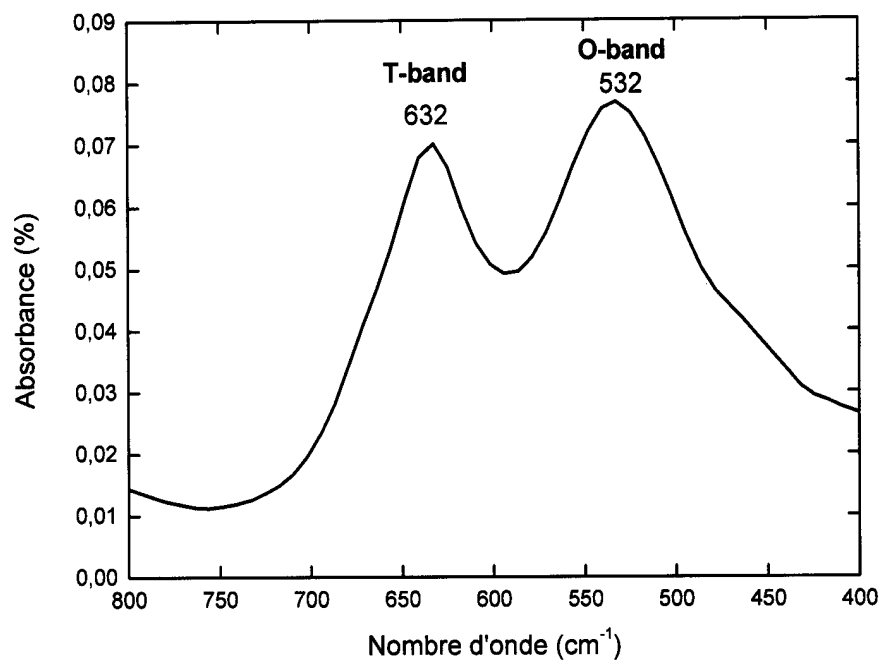


Figure 3

4/5

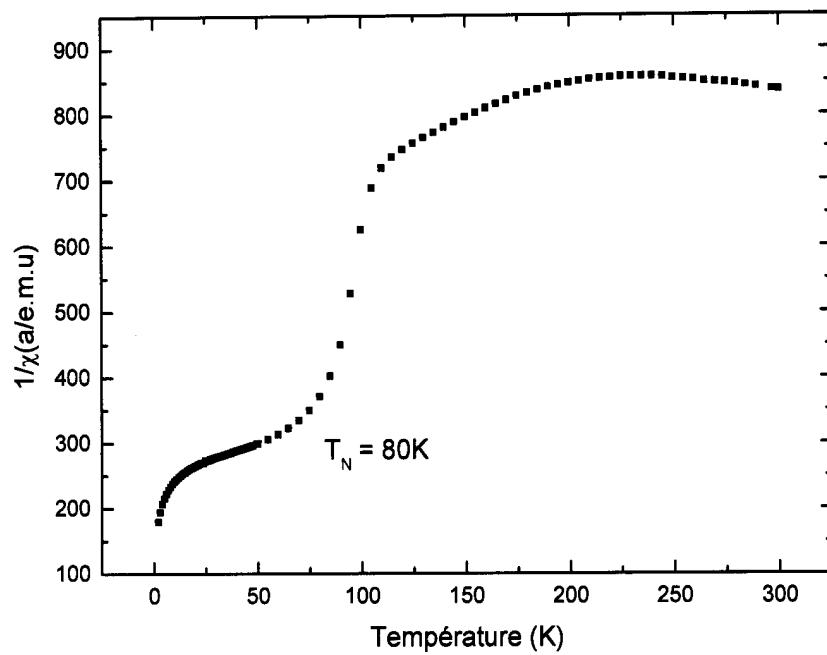


Figure 4

5/5

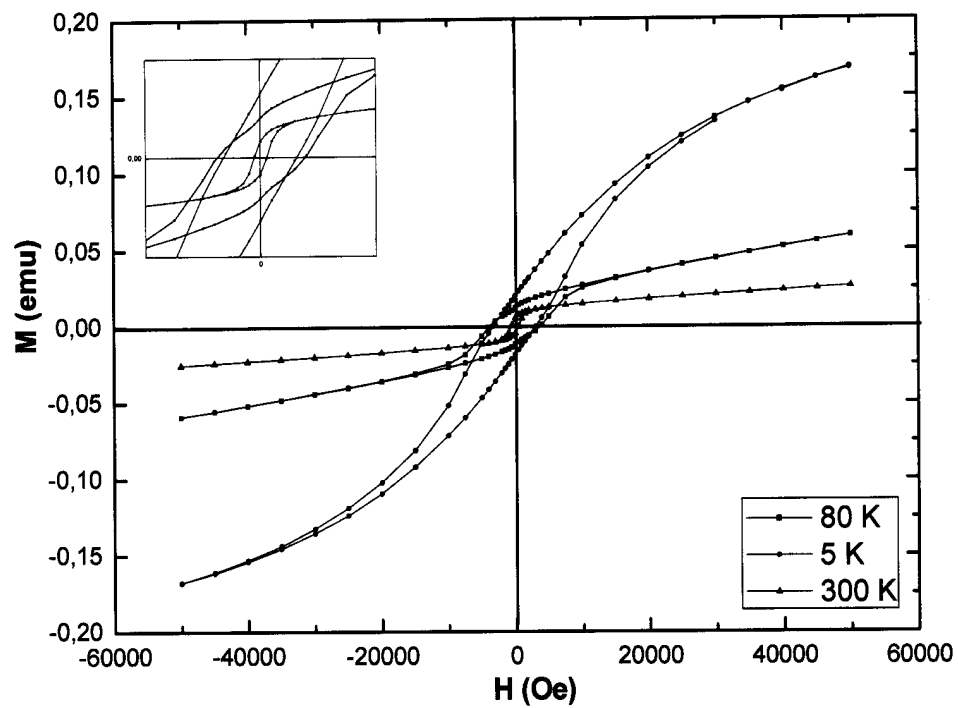


Figure 5

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

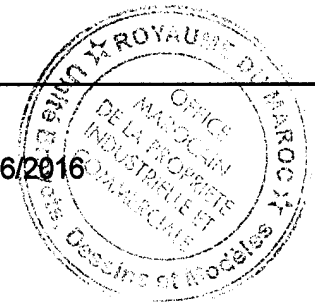


المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 36581	Date de dépôt : 17/12/2013
Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOPARTICULES DE CHROMITE SUBSTITUÉE À USAGE INDUSTRIEL	
Classement de l'objet de la demande : CIB : H 01F 1/00	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 22/06/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	



Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)

 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

D1 : US6582814, SWILER DANIEL R et al, 2002-03-21.

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 divulgue (voir le document D1 entier) un matériau à base de terres rares sélectionnées parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou une combinaison d'une sélection de ces terres rares et métaux de transition Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn ou une combinaison d'une sélection de ces métaux de transition. L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que le matériau revendiqué est de formule chimique : $\text{CoCr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Er}_{0,1}\text{Gd}_{0,2}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$.

Donc l'objet de la revendication 1 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue (voir le document D1 entier) un matériau à base de terres rares sélectionnées parmi La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou une combinaison d'une sélection de ces terres rares et de métaux de transition Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn ou une combinaison d'une sélection de ces métaux de transition. L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que le matériau revendiqué est de formule chimique : $\text{CoCr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Er}_{0,1}\text{Gd}_{0,2}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$.

Le problème objectif à résoudre consiste alors à élaborer un matériau oxyde à structure spinelle à propriétés magnétiques spécifiques, optimisées et stabilisées.

Le fait qu'un problème technique donné ait déjà été résolu antérieurement n'interdit pas d'essayer de le résoudre ultérieurement par d'autres moyens non évidents.

Le matériau revendiqué constitue une solution alternative à un problème déjà résolu dans l'art antérieur.

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande est considérée comme inventive selon l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

l'objet des revendications dépendantes 2-10 satisfont donc également, en tant que telles, aux conditions en ce qui concerne la nouveauté et l'activité inventive selon l'article 22 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.