

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية و التجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 37276 B1** (51) Cl. internationale : **C04B 35/26; C01G 51/00**

(43) Date de publication :  
**31.10.2016**

---

(21) N° Dépôt :  
**37276**

(22) Date de Dépôt :  
**08.08.2014**

(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 ; REDOUANY YASSINE ; Mouhibe Yassine**

(74) Mandataire :  
**ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **MÉTHODE DE FABRICATION DE NANO FERRITE DE COBALT (COFE2O4) PAR UN PROCÉDÉ MODIFIÉ A PARTIR DE RÉACTIFS NON STANDARDS.**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la fabrication et caractérisation de nano-ferrite de cobalt moyennant un procédé modifié adapté aux réactifs non-standards de qualité métallurgique à base d'oxyde de fer et de carbonate de cobalt.

**Méthode de fabrication de Nano-ferrite de Cobalt (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) par un procédé modifié à partir de réactifs non-standards.**

**5 Abrégé :**

La présente invention concerne la fabrication et caractérisation de nano-ferrite de cobalt moyennant un procédé modifié adapté aux réactifs non-standards de qualité métallurgique à base d'oxyde de fer et de carbonate de cobalt .

**Méthode de fabrication de Nano-ferrite de Cobalt (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) par un procédé modifié à partir de réactifs non-standards.**

**5 Domaine de l'invention :**

La présente invention concerne la fabrication et caractérisation de nano-ferrite de cobalt moyennant un procédé modifié adapté aux réactifs non-standards de qualité métallurgique à base d'oxyde de fer et de carbonate de cobalt .

**10 Etat de l'art :**

Récemment, les nanoparticules d'oxyde métallique ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés remarquables (optiques, électriques et magnétiques). Les nanoparticules de ferrite ou les nano-ferrites, ce sont des nanomatériaux qui présentent des propriétés, mécaniques, électriques et magnétiques uniques et spécifiques, ce qui les rend prometteuses pour diverses applications technologiques telles que, les dispositifs à haute densité d'enregistrement, la formation d'image en couleur, les ferrofluide, les dispositifs à haute fréquence et des réfrigérateurs magnétiques [V. Pallai, D. O. Shah, J. Magnetism Magnetic Mater., 163, 243 (1996). R. Skomski. J. Phys. Condense. Matter.15, R1 (2003)]

Le ferrite de cobalt (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) est un matériau magnétique reconnu par ses excellentes propriétés, telles que la haute coercivité, une grande anisotropie magnétique modulable en fonction de la distribution cationique, bonne aimantation à saturation, une résistivité élevée et bonnes stabilités mécaniques et chimiques, ce qui font de lui un candidat potentiel pour les applications technologiques, comme les périphériques de stockage de données, le diagnostic médical( imagerie par résonance magnétique IRM), administration ciblée de médicaments (Drug Delivery), capteurs magnétiques, micro-ondes, ferrofluides etc. [P.T ailhades, P.Mollard, A.Rousset, and M.Gougeon, IEEE Trans.Magn. 26 1822 (1990)] [NoppakunSanpo et al. Journal of the Australian Ceramic Society Volume 49 (1), 2013, 84–91] [Valenzuela, R: Magnetic Ceramics. Cambridge University Press, Cambridge (1994)] [Lawrence Kumar et al. International Nano Letters 2013, 3] [Murdock et al. IEEE Trans.

**Magn. 28, 3078–3083 (1992)] [Yin et al. Nature 437, 664–668 (2005)] [Geng et al. Appl.Phys. Lett.90, 043120–043124 (2007)] [Georgiana Dascalu et al. ApplPhys A (2013) 110:915–922] [F. Tourinho et al. Progr Colloid PoiymSci 79:128-134 (1989)].**

- 5 Le ferrite de cobalt peut être synthétisé par plusieurs méthodes, à savoir le procédé sol-gel, la microémulsion, la mécano-synthèse, la décomposition thermique, l'hydrolyse, la voie hydrothermal, la coprécipitation et la voie solide. La diversité des méthodes de synthèse permet d'ajuster les paramètres structuraux, tels que le paramètre de maille, tailles des particules, micro et nanostructure, morphologie. [J. L. López et al. **Revista Colombiana de**
- 10 **Fisica, Vol. 38, No. 3. 2006] [Panchal N.R et al. Nanotechnology and Nanoscience, ISSN: 0976–7630 & E-ISSN: 0976–7649, Vol. 1, Issue 1, 2010, PP-17-18] [Waje et al. Appl. Surf. Sci. 256, 3122–3127 (2010)] [N. Bao et al. Appl. Phys. Lett. 92 (2008)1–3] [M. Artus, et al. Chem. Mater. 20 (2008) 4861–4872] [Zhigang Liu et al. Journal of Nanomaterials Volume 2008 (2008), Article ID 921654, 4 pages] [Abbas et al. J. Magn. Mater. 323,**
- 15 **2748–2756 (2011)].**

La méthode la plus utilisée pour la synthèse des ferrites et la méthode céramique (conventionnelle), elle implique une réaction à l'état solide entre des réactifs solides tels que les oxydes, hydroxydes et les carbonates. Cette méthode présente plusieurs inconvénients

20 qui influencent fortement les propriétés physiques ou chimiques des ferrites. Parmi ces inconvénients on peut citer les hautes températures de calcination (plus de 1000°C), la forte agglomération des particules, contrôle difficile de la stœchiométrie et une difficulté de diffusion des ions réactionnels. De plus, le contrôle de la morphologie et la taille des particules est impossible par cette voie. En fait, à haute température de calcination, la

25 croissance cristalline est incontrôlable ce qui génère des particules de différentes tailles et de formes. [Xuemin He et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 235002 (10pp)] [F.J. Burghart et al. Physica B 289-290 (2000) 286-290] [ T. Shimada et al. Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 122–126] [C.T. Lie et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 239 (2002) 160–163].

30 Toutefois il existe une méthode de synthèse qui permet de remédier à tous ces inconvénients de plus elle est facilement extrapolable à l'échelle industrielle. Cette méthode

est à bas coût est plus adaptée pour obtenir des oxydes multiples comme les ferrites spinelles. Elle est basée sur l'utilisation d'un sel avec un point de fusion bas et qui est soluble dans l'eau, tel que les chlorures, les nitrates et les sulfates alcalins. Contrairement à la réaction à l'état solide, la réaction en milieu sel fondu est une réaction qui a lieu à une interface solide-liquide où le sel fondu assure la solubilisation et le transport des espèces réactives. Elles sont plus rapides grâce aux faibles distances de diffusion ainsi qu'à la plus grande mobilité des oxydes dans la phase fondue. Ainsi, la température de préparation peut être abaissée et le temps de réaction raccourci. De plus, la synthèse en milieu sel fondu offre un contrôle de la taille et la morphologie des particules obtenues, comparativement à la méthode conventionnelle.

De nombreuses méthodes de synthèse ont ainsi été développées, permettant le contrôle de la morphologie et de la taille des nanoparticules obtenues. Cependant, peu d'études sont menées sur des particules dont la taille est de quelques nanomètres seulement. Les propriétés magnétiques de ces nano-ferrites de cobalt présentées dans la bibliographie mettent notamment en évidence l'intérêt de synthétiser des particules de petite taille, soulignons aussi que peu méthode de fabrication de ces nanoferrites par la méthode de sel fondu. En effet Junwu Nie et al, ont préparé le ferrite de cobalt  $[(1-x) \text{CoFe}_2\text{O}_4 + (x) \text{BaTiO}_3]$  avec  $x = 0 ; 0,5 ; 0,65$  et 1] par la synthèse en milieu sel fondu en utilisant des réactifs commerciaux ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) de qualité analytique, le NaCl et nonylphényl éther (NP-10). dans un premier temps les réactifs sont broyés pendant 20 min avant d'être traités durant 10 min par ultrasons. En deuxième temps le mélange est transféré dans un creuset pour un traitement à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h, suivi d'un traitement à  $800^\circ\text{C}$  pendant 20 min. Le produit pur de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est obtenu après lavage de la poudre plusieurs fois par de l'eau désionisée afin d'éliminer le NaCl. Guangbin Ji et al ont signalé que les sels fondus sont d'excellents milieux pour la préparation de cristaux avec une morphologie particulière des nano-ferrites, mais au lieu d'obtenir des ferrites nanométriques, ils ont obtenu des ferrites micrométriques (0,5 à 1,5  $\mu\text{m}$ ), Qi Cao et al grâce à un procédé de coulée nanométrique sel fondu ont pu obtenir des nano-ferrites de cobalt mais à partir de produits commerciaux, H. B. Yang est le seul à signaler la formation d'une phase de nano-ferrites de cobalt à basse température, par un procédé au sel fondu utilisant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comme matières premières, donc des précurseurs totalement différents des nôtres qui sont des matériaux

non standards et non commerciaux. [MeghdadPalizdar et al. Applications of Ferroelectrics (ISAF), 2010 IEEE. 1-4 1099-4734 9-12 Aug. 2010, JunwuNie et al. Materials Chemistry and Physics 115 (2009) 400–403, Guangbin Ji, Xiaohui Lin, Yanyan Sun, Syed Ahmed Ali Trimizi, Hailin Su and Youwei Du. CrystEngComm, 2011,13, 6451-6456, Qi Cao, Zhengwang Liu and Renchao Che. New J. Chem., 2014, 38, 3193-3198, H. B. Yang; Y. Lin; F. Wang; H. J. Luo. Materials Technology. Volume 23, Issue 3. 2008, 138-141].

Toutefois selon la littérature, aucun travail n'a été consacré à la fabrication de nano-ferrites d'une manière générale à partir de réactifs non standards par le procédé de synthèse en milieu sels fondus.

10 L'avantage de la présente invention est la fabrication de nano-ferrite de cobalt à partir de réactifs oxydes et carbonates non-standards de qualité métallurgique extrait de minerais marocains, moyennant un nouveau procédé non toxique basé sur la synthèse en milieu sel fondu, qui offre d'une part un gain énergétique et d'autre part il permet d'atteindre un degré d'homogénéité élevé, induisant ainsi un abaissement de la température de  
15 cristallisation de la phase spinelle de nano-ferrite de cobalt. La nature des réactifs utilisés (Tableau 1), rend le procédé valorisons aux ressources naturelles marocaines et respectueux à l'environnement.

	Al (%)	As (%)	B (%)	Ba (%)	Be (%)	Bi (%)	Ca (%)	Cd (%)	Co (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	
Oxyde de fer	0,37	0,0485	0,0069	0,0055	0,0007	0,0078	0,32	<0.000	<0.000	0,0014	56,34	0,27	Fe <sub>1,61</sub> O <sub>3</sub>
Carbonates de cobalt	0,0073	0,0003	<0.000	0,0005	0,0006	0,0032	0,61	<0.000	41	<0.000	0,15	0,0005	Co <sub>0,83</sub> CO <sub>3</sub>

	Mn (%)	Mo (%)	Na (%)	Ni (%)	Pb (%)	Sb (%)	Se (%)	Si (%)	Sn (%)	Tl (%)	V (%)	Zn (%)	Cu (%)	
Oxyde de fer	0,0444	0,001	0,0189	3,92	0,38	0,003	<0.000	0,42	0,0025	0,0095	0,0019	0,59	0,14	Fe <sub>1,61</sub> O <sub>3</sub>
Carbonates de cobalt	0,0283	0,0006	1,79	0,17	0,0007	<0.000	<0.000	0,0128	0,0019	0,0005	0,0012	0,0119	0,0004	Co <sub>0,83</sub> CO <sub>3</sub>

Tableau 1. Résultat de l'analyse élémentaire ICP réalisée sur les réactifs utilisés.

## 20 Descriptif détaillé de l'invention :

Conformément à la présente invention, la fabrication de nano-ferrite de cobalt CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir de réactifs non-standards moyennant le nouveau procédé de synthèse en milieu sel fondu comporte les étapes suivantes :

- Un approvisionnement en oxyde de fer et le carbonate de cobalt sous forme de poudre, ensuite on mélange des deux composés avec un rapport molaire

$$n = \frac{n(\text{oxyde de fer})}{n(\text{Carbonate de cobalt})} = 1,03.$$

- Mélange des deux poudres d'oxyde de fer et de carbonate de cobalt avec le NaCl, en tenant compte du rapport massique  $r = \frac{m_{NaCl}}{m_{(\text{oxyde de fer} + \text{carbonate de cobalt})}} = 1$ .
- Broyage du mélange (réactifs et sel) durant deux heures et demie à l'aide d'un broyeur à billes en agate.
- Homogénéisation du mélange de réactifs en ajoutant de l'éthanol absolu. Le mélange est ensuite agité à 80°C jusqu'à évaporation totale de l'éthanol.
- La poudre est introduite dans un creuset en alumine puis calcinée dans un four à moufle à 900°C pendant une heure.
- Après refroidissement, le solide est broyé de manière à obtenir une poudre très fine qui est ensuite lavée abondamment à l'eau chaude désionisée jusqu'à élimination total de NaCl.
- Séchage de la poudre lavée afin d'éliminer l'eau de lavage.

Selon un premier aspect de l'invention, le broyage à l'aide d'un broyeur possédant des billes en agate permet d'augmenter l'homogénéité du mélange et d'éliminer les agrégats. L'utilisation d'un broyeur à boulet conduit également au même degré d'homogénéité.

- 20 Selon un second aspect de l'invention, le rapport massique  $r = \frac{m_{NaCl}}{m_{(\text{oxyde de fer} + \text{carbonate de cobalt})}} = 1$ , influence directement la solubilité des réactifs dans le milieu fondu, la vitesse de réaction ainsi que la morphologie des particules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

- 25 Selon un troisième aspect de l'invention, le traitement thermique à 900°C pendant une (60 min) heure est nécessaire pour la cristallisation de la phase spinelle de nano-ferrite de cobalt. Selon les essais au laboratoire, les températures inférieures à 900°C ne permettent pas d'obtenir un produit pur. En effet, à partir des résultats de la diffraction des rayons X, nous avons observé la présence de quelques pics caractéristiques des phases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ce qui montre que la réaction n'est pas encore complète à ces températures, malgré l'augmentation de la durée de calcination à 3h.

Fig.1. Le comportement thermique du mélange initial réactifs+sel a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) de 50 à 1000°C, à une vitesse de chauffe de 5°C/min sous air. Le thermogramme présenté, révèle une perte de masse globale d'environ 55% du poids initial. La courbe dérivée DTG, permet de déceler les étapes majeures de l'analyse thermique de l'échantillon. 3 pics centrés sur 93, 234 et 934°C, ont été mis en évidence sur la courbe DTG, ils décrivent les trois étapes majeures de la réaction en milieu sel fondu. La première correspond à une perte de poids d'environ 3% et située entre 50 et 196°C. Elle est due à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées à la surface des poudres. La deuxième perte de poids (~4%) située entre 200 et 305°C, est liée au dégagement de CO<sub>2</sub> qui provient de la décomposition de carbonate de cobalt. La troisième perte de poids (~47%) aux alentours de 800°C, est liée à deux transformations chimiques. La première est la fusion du NaCl qui prend place à 800°C, puis la réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> issu de la décomposition du carbonate à 234°C, en CoO. [C. Duval et al. *Chim. Acta*, 5 (1951) 84] [G.A. El-Shobaky et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1996, Volume 46, Number 6, pp.1801-1808].

Fig.2. Le diffractogramme X obtenu à partir de la poudre de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est bien caractéristique de la structure spinelle cubique avec le groupe d'espace Fd3m (ICDD 00-003-0864). On observe clairement les pics de diffraction à 2θ entre 18,21° et 62,74° correspondant respectivement aux plans réticulaires (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440) caractéristique de la structure spinelle, aucun pic parasite n'apparaît sur le diffractogramme ce qui prouve la pureté du nano-ferrite obtenu. Le paramètre de maille *a* déduit de cette analyse est égal à 8,38 Å (Fig.3) est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature. La taille moyenne des cristallites est de 38 nm, calculée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer. [D. Ravinder et al *Int. Journal of Engineering Research and Applications*. 2248-9622, Vol. 3, Issue 6, Nov-Dec 2013, pp.654-660, Y. Cedeño-Mattei et al. *ENS'07 Paris, France, 3-4 December 2007*].

Soulignons que nous avons utilisé une autre technique pour déterminer d'une part la taille moyenne des cristallites et d'autre part la microdistorsion du réseau. Celle-ci est basée sur la méthode Halder-Wagner-Langford [S. Pauline et al. *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2011, 3 (5):213-223] [Y. Cedeño-Mattei et al. *ENS'07, Paris, France, 3-4 December 2007*] [Ch. Vinuthna et al. *Journal of Engineering Research and Applications*, 2248-9622, Vol. 3, Issue 6, Nov-Dec



2013, pp.654-660]. En effet cette méthode s'applique dans le cas de profils de raies pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction de Gauss et d'une fonction de Lorentz), la partie lorentzienne de la pseudo-Voigt est attribuée à la taille des cristallites et la partie gaussienne aux microdistorsions. Dans ce cas, la largeur intégrale est donnée par :

$$\beta^2 = \beta_L \times \beta + \beta_G^2$$

5 Ou  $\beta_L$  et  $\beta_G$  sont ses largeurs intégrales lorentzienne et gaussienne

-  $\beta_L = 1/D$ , avec D est la taille apparente des cristallites perpendiculairement à la famille de plan (hkl).

-  $\beta_G = \epsilon (d^*/2)$ , avec  $\epsilon$  est un facteur dépendant du taux moyen apparent de microdistorsion du réseau dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

10 La relation de H-W-L s'écrit :

$$(\beta^*/d^*)^2 = 1/D (\beta^*/d^{*2}) + (\epsilon/2)^2,$$

$$\text{avec } \beta^* = (\beta \cos/\lambda), d^* = (2\sin\theta/\lambda),$$

$\beta$  représente la largeur intégrale des réflexions des échantillons

$\theta$  angle de Bragg,

15  $\lambda$  longueur d'onde du rayonnement X.

En traçant  $(\beta^*/d^*)^2$  en fonction de  $(\beta^*/d^{*2})$ , on obtient le diagramme de Halder-Wagner-Langford : la pente fournit la valeur de la taille moyenne  $1/D$  des domaines cohérents de diffraction, l'ordonnée à l'origine donne la valeur moyenne de micro-distorsion  $\epsilon$  de la maille cristalline.

20 La figure 4 présente l'évolution de la fonction d'H-W-L pour le nano-ferrite de cobalt. La courbe obtenue est une droite dont la pente permet d'accéder à la taille du domaine cohérent et l'ordonnée à l'origine au taux de distorsion. Les résultats obtenus sont 21 nm pour la taille est  $\epsilon$  pour la micro-distorsion

hkl	$\beta^*$	$d^*$	$(\beta^*/d^*)^2$	$\beta^*/(d^*)^2$	D (nm)
111	0,022	2,055	0,002	0,093	<b>20,7</b>
220	0,022	3,366	0,005	0,245	
311	0,028	3,955	0,013	0,445	
222	0,010	4,148	0,002	0,166	
400	0,035	4,772	0,027	0,790	
422	0,053	5,847	0,097	1,823	
511	0,026	6,203	0,026	1,009	
440	0,038	6,759	0,067	1,747	

**Tableau 2. Méthode de Halder-Wagner-Langford**

La Fig.5. Représente La spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) qui a été utilisée pour contrôler la pureté du produit, en détectant les bandes de vibration dues aux ions présents dans les réactifs de départ et non éliminés au cours du procédé d'élaboration. Elle permet également de mettre en évidence la formation de la structure spinelle par la présence des bandes spécifiques à cette structure. Pour le ferrite de cobalt, nous avons une structure spinelle inverse dans laquelle, tous les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites octaédriques, tandis que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont également répartis entre les sites tétraédriques et octaédriques. Sur le spectre IR, on peut observer deux bandes d'absorption IR, la première bande ( $\nu_1$ ) est située à environ  $324 \text{ cm}^{-1}$ , la deuxième bande ( $\nu_2$ ) est à environ  $563 \text{ cm}^{-1}$ . La bande de vibration  $\nu_1$  correspond aux vibrations d'élongation des liaisons cobalt-oxygène dans les sites octaédriques, et  $\nu_2$  correspond aux vibrations d'élongation des liaisons fer-oxygène dans les sites tétraédriques ce qui confirme la formation de nano-ferrite de cobalt, aucune autre bande attribuée a une impureté n'est observé dans le spectre IR, ce qui démontre la pureté du nano-ferrite de cobalt fabriqué, résultat en accord avec celui obtenu par les RX [Sheena Xavier et al. NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS, 2013, 4 (3), P. 430–437] [ Mahmoud Goodarz Naseri et al. Journal of Nanomaterials, Volume 2010, Article ID 907686, 8 pages].

20

La Fig.6. Concerne L'étude morphologique qui a été réalisée à l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission (MET). Selon les clichés MET La plupart des particules on une forme arrondie voir sphérique dans certaines endroits, similaire aux résultats rapportés dans la littérature pour le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

La distribution de taille de ces nanoparticules est entre 65 et 74 nm avec une valeur moyenne de 68 nm. L'agglomération augmente avec la température et la durée de calcination, par conséquent à  $900^\circ\text{C}$  certaines particules sont agglomérées dans certains endroits [Mahmoud Goodarz Naseri et al. Journal of Nanomaterials, Volume 2010, Article ID 907686, 8 pages].

30

La Fig.7. Concerne La composition de la poudre de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  qui a été analysé par spectrométrie dispersive en énergie (EDS ou EDX) dans le MET. Le spectre montre bien la présence des éléments constitutifs de la matrice telles que Co et Fe en pourcentage atomique proche de celui obtenu par le calcul théorique (**tableau 3**), d'où l'obtention d'un nanomatériau très pur, résultat en très bon accord avec ceux du RX et FTIR. La présence de cuivre et carbone vient du porte échantillon utilisé pendant l'analyse.

Elément chimique	% calculé	% expérimentale
Co	25,11	26,5
Fe	47,62	40,4

**Tableau 3.** Pourcentages théoriques et expérimentaux du Fe et Co dans  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

10

15

20

MA

37276B1

MA

37276B1

1/4

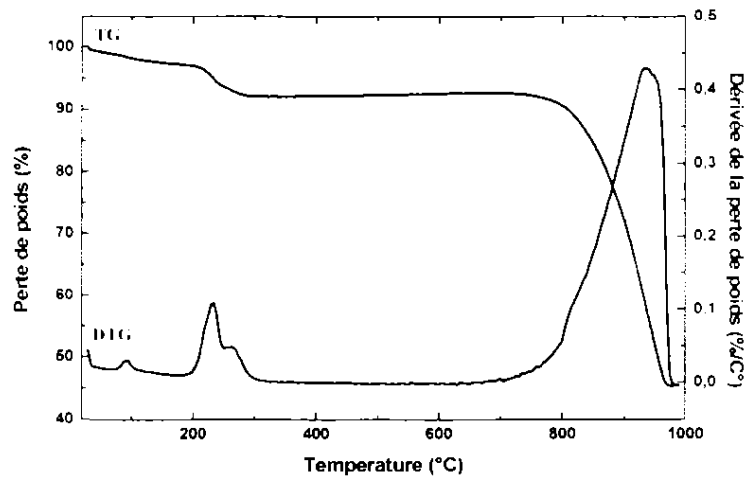


Fig.1. Courbes TG et DTG du mélange initial réactifs + sel.

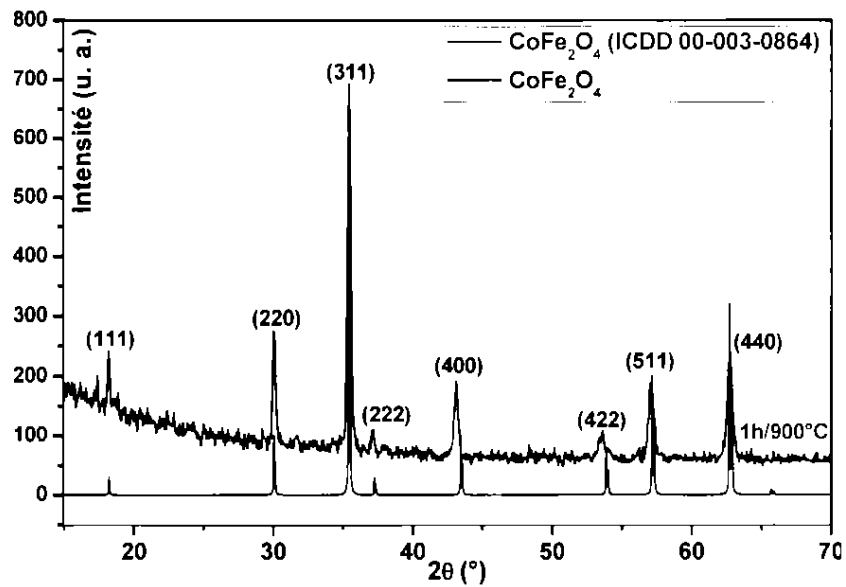


Fig.2. Diffractogrammes X de ferrite de cobalt fabriqué à partir de réactifs non-standards.

2/4

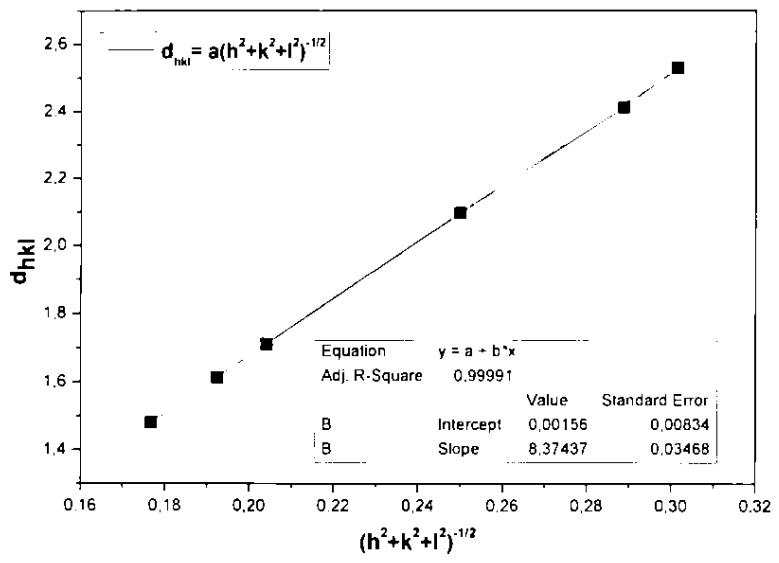


Fig.3. Distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  en fonction de  $1/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$  des raies de diffraction de nano-ferrite de cobalt.

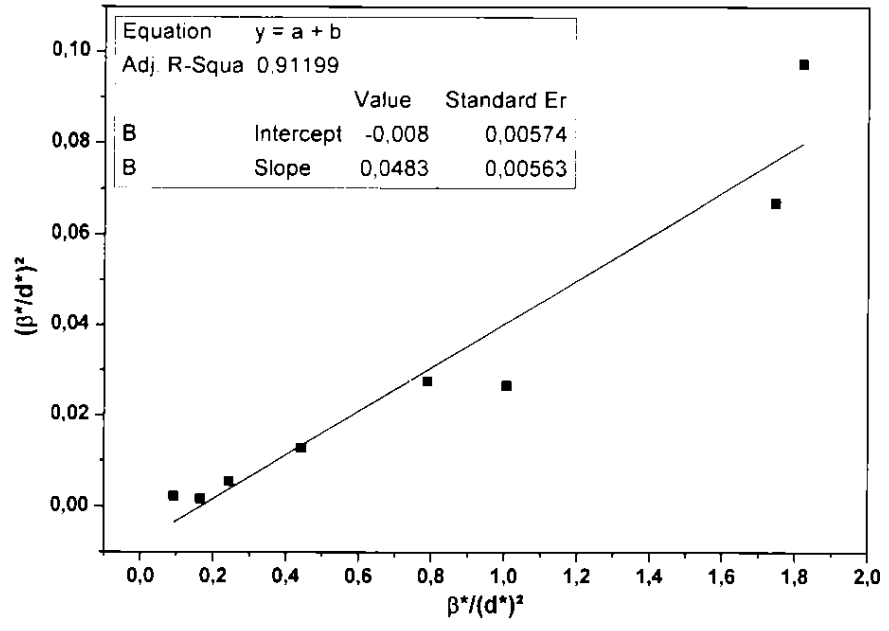


Fig.4. Représentation graphique de la relation Halder-Wagner-Langford

3/4

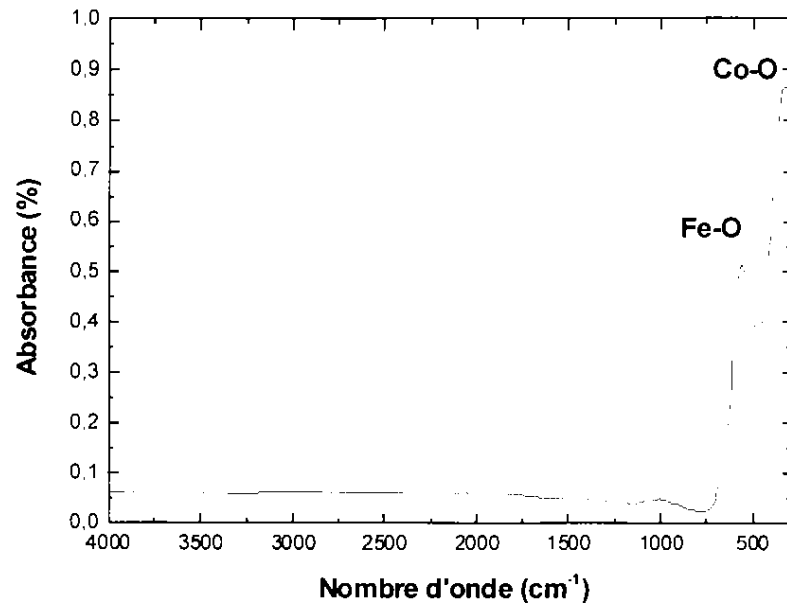


Fig.5. Spectre FTIR de nano-ferrite de cobalt fabriqué à partir des réactifs non-standards.



Fig.6. Clichés MET à faible grossissement de nanoparticules de ferrite de cobalt fabriquées à partir de réactifs non-standards.



4/4

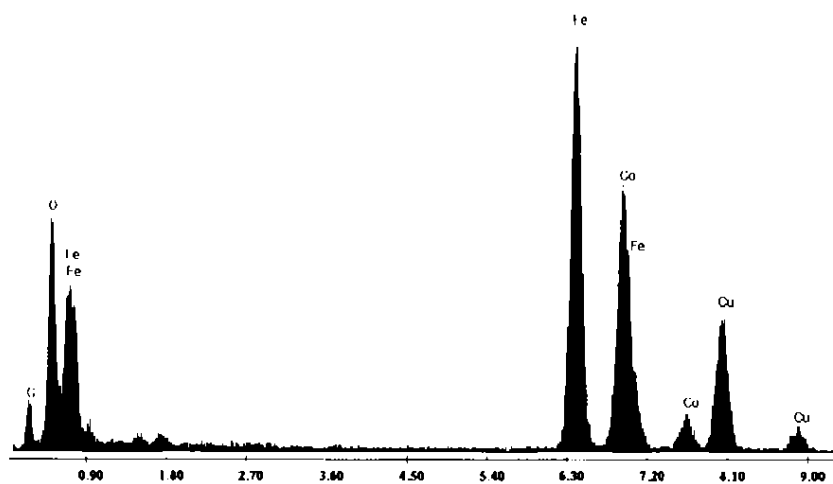


Fig.7. Spectre EDX de nanoparticules de ferrite de cobalt fabriquées à partir de réactifs non-standards.

ROYAUME DU MAROC  
 \*\*\*\*\*  
 OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
 INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
 \*\*\*\*\*



المملكة المغربية  
 -----  
 المكتب المغربي  
 للملكية الصناعية و التجارية  
 -----

**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*

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 37276	Date de dépôt : 08/08/2014
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : MÉTHODE DE FABRICATION DE NANO FERRITE DE COBALT (COFE <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) PAR UN PROCÉDÉ MODIFIÉ A PARTIR DE RÉACTIFS NON STANDARDS.	
<b>Classement de l'objet de la demande :</b> CIB : C 01G 51/00, C 04B 35/26	
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	
Examinateur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 21/10/2016
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 :
  - Revendications  
7
- 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 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non

D1 : CN101168452 ; 2008-04-30; UNIV SHANXI SCIENCE & TECH

D2 : GB801428 ; 1958-09-10 ; STANDARD OIL CO

D3 : Robert C. Pullar et al ; Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics; Elsevier 2012

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-7, par conséquent, l'objet des revendications 1-7 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 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue une méthode de préparation de ferrite de cobalt à base de précurseurs  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et qui comprend les étapes du mélange des précurseurs avec un sels qui peut être le  $\text{NaCl}$ , homogénéisation du mélange, calcination, broyage et lavage et filtration pour l'enlèvement des sels.

L'objet de la revendication 1 diffère de ce document D1 en ce que :

- la source de cobalt utilisée est : le carbonate de cobalt.
- Un mélange d'oxyde de fer et du carbonate de cobalt avec un rapport molaire de 1,03.
- Mélange des poudres d'oxyde de fer et de carbonate de cobalt avec le  $\text{NaCl}$  avec un rapport massique de 1.
- Une mise en solution des réactifs en ajoutant de l'éthanol absolu.

Le problème à résoudre par la présente invention peut être considéré comme la mise à disposition d'un procédé alternatif pour la fabrication de nano-ferrite de cobalt.

La solution proposée par l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, pour les motifs suivants :

Les caractéristiques distinctives ne sont pas divulguées dans l'état de l'art cité D1-D3, et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art D1-D3 lui permettant d'arriver au procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la présente demande sans faire preuve d'esprit inventif.

L'objet des revendications 2-7 dépendantes de la revendication 1, implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 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.