

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 37276 A1** (51) Cl. internationale : **C04B 35/26; C01G 51/00**

(43) Date de publication :
31.03.2016

(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 (CoFe₂O₄) 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 (CoFe₂O₄) par un procédé modifié à partir de réactifs non-standards.

31 MARS 2016

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 ferrofluides, 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 (CoFe₂O₄) 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 PoymSci 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. 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 (Co_3O_4 , Fe_3O_4 , BaO , 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°C pendant 2h, suivi d'un traitement à 800°C pendant 20 min. Le produit pur de CoFe_2O_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 μm), 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 Fe_2O_3 et Co_3O_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 _{1,61} O ₃
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 _{0,88} CO ₃

	Mn (%)	Mo (%)	Na (%)	Ni (%)	Pb (%)	Sb (%)	Se (%)	Si (%)	Sn (%)	Ti (%)	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 _{1,61} O ₃
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 _{0,88} CO ₃

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 CoFe₂O₄ 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 $CoFe_2O_4$.

- 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 Fe_2O_3 et Co_3O_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 CO₂ 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 Co₃O₄ 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 CoFe₂O₄ 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 2 θ 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 β_L et β_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).
 - $\beta_G = \varepsilon (d^*/2)$, avec ε 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 :
- $$(\beta^*/d^*)^2 = 1/D (\beta^*/d^{*2}) + (\varepsilon/2)^2,$$
- avec $\beta^* = (\beta \cos/\lambda)$, $d^* = (2\sin\theta/\lambda)$,
- β représente la largeur intégrale des réflexions des échantillons
- θ angle de Bragg,
- 15 λ longueur d'onde du rayonnement X.
- En traçant $(\beta^*/d^*)^2$ en fonction de (β^*/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 ε 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 ε pour la micro-distorsion

hkl	β^*	d^*	$(\beta^*/d^*)^2$	$\beta^*/(d^*)^2$	D (nm)
111	0,022	2,055	0,002	0,093	20,7
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 Co^{2+} occupent les sites octaédriques, tandis que les ions 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 (ν_1) est située à environ 324 cm^{-1} , la deuxième bande (ν_2) est à environ 563 cm^{-1} . La bande de vibration ν_1 correspond aux vibrations d'élongation des liaisons cobalt-oxygène dans les sites octaédriques, et ν_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 CoFe_2O_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°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 CoFe_2O_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 CoFe_2O_4 .

10

15

20

Revendications :

1. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt, à partir de réactifs non-standards extraits de minerais, par sel fondu modifié comprenant 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

$$n = \frac{n(\text{oxyde de fer})}{n(\text{Carbonate de cobalt})}$$

- Mélange des deux poudres d'oxyde de fer et de carbonate de cobalt avec le sel NaCl, en tenant compte et du rapport massique

$$r = \frac{m_{NaCl}}{m(\text{oxyde de fer} + \text{carbonate de cobalt})}$$

- Broyage du mélange (réactifs et sel).
- 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.
- 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.

2. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt, à partir de réactifs non-standards extraits de minerais marocains, selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'opération de broyage se fait pendant deux heures et demie.

3. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le broyage étant réalisé en présence d'éléments de broyage céramique, typiquement des billes ou boulet en agate.

4. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport molaire $n = \frac{n(\text{oxyde de fer})}{n(\text{Carbonate de cobalt})} = 1,03$.

5. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport massique $r = \frac{m_{NaCl}}{m_{(Co_{0,83}CO_3 + Fe_{1,61}O_3)}} = 1$.
6. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange (réactifs+sel) après le broyage, soit mélangé à l'éthanol absolu.
7. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de calcination est égale à 900°C.
8. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la durée de calcination est égale à une heure.
9. Procédé de fabrication de nano-ferrite de cobalt selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la poudre fine soit lavée abondamment à l'eau chaude désionisée.

1/4

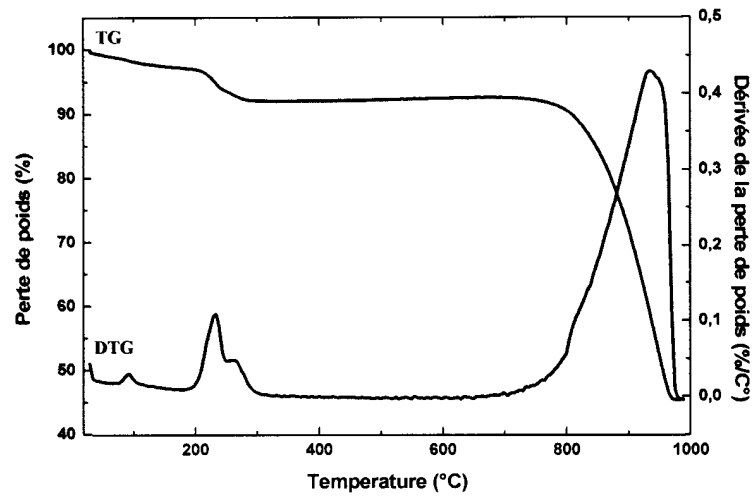


Fig.1. Courbes TG et DTG du mélange initial réactifs + sel.

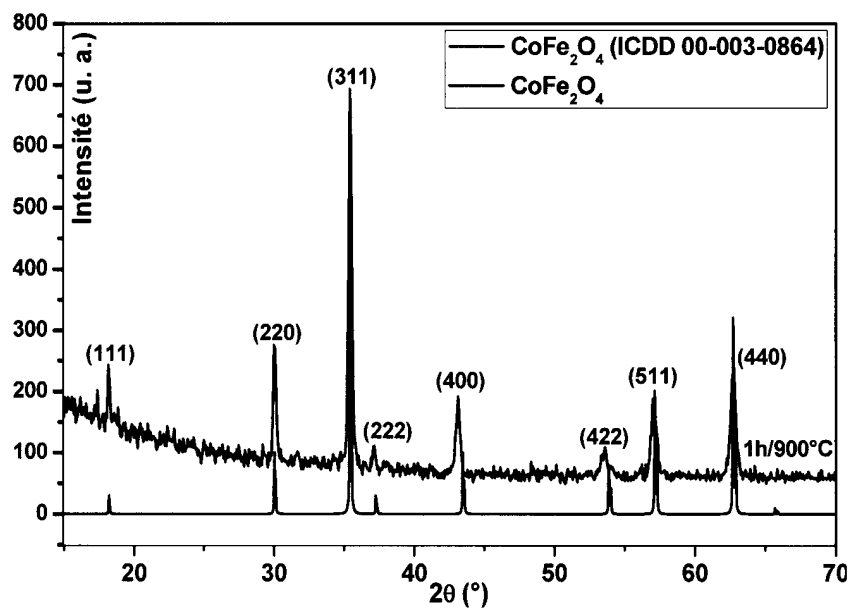


Fig.2. Diffractogrammes X de ferrite de cobalt fabriqué à partir de réactifs non-standards.

2/4

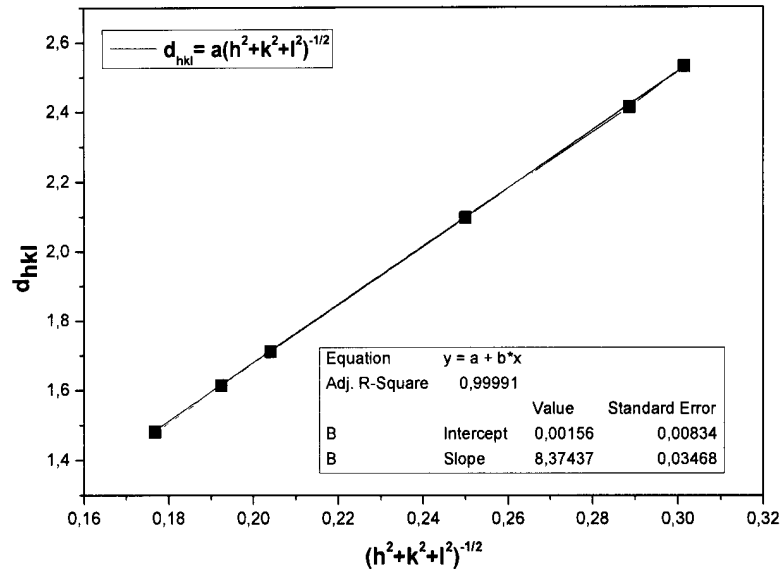


Fig.3. Distance inter réticulaire d_{hkl} en fonction de $1/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$ des raies de diffraction de nano-ferrite de cobalt.

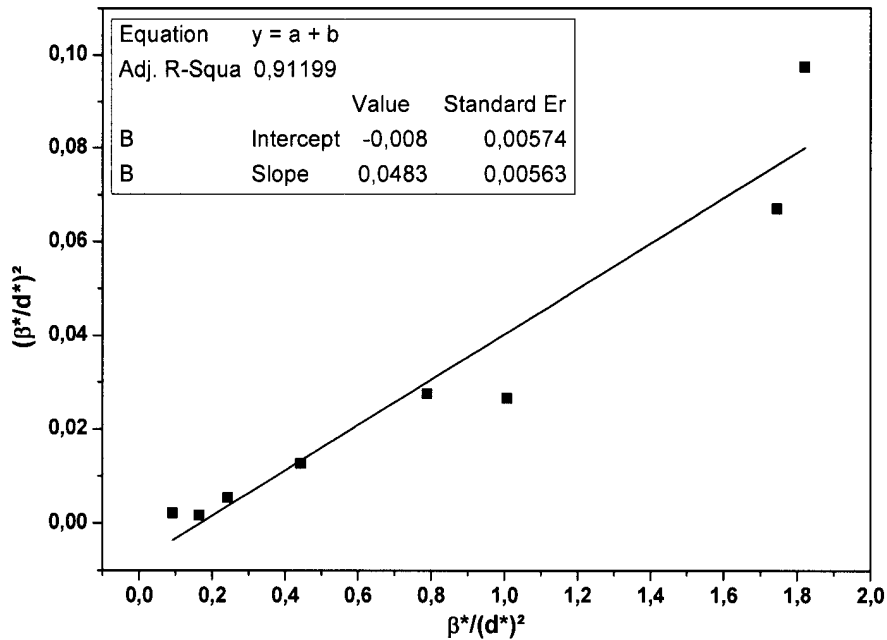


Fig.4. Représentation graphique de la relation Halder-Wagner-Langford

3/4

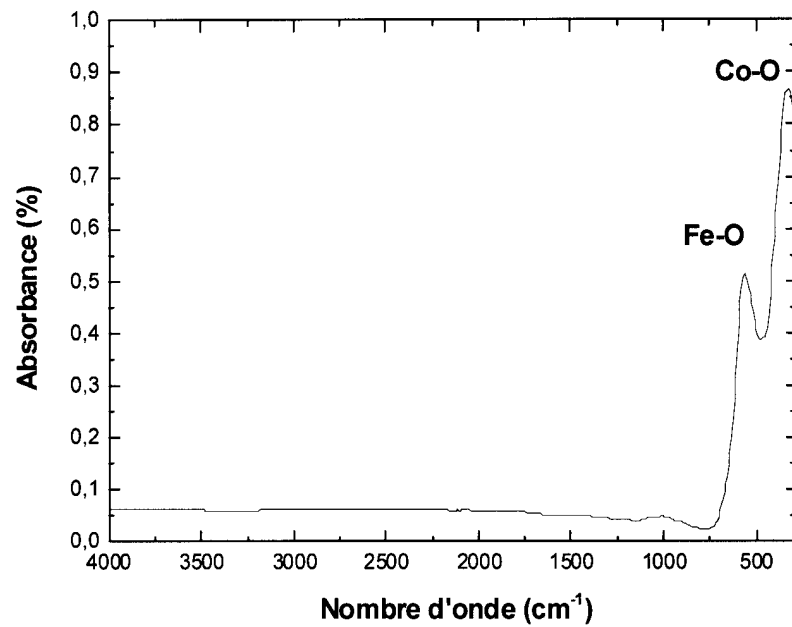


Fig.5. Spectre FTIR de nano-ferrite de cobalt fabriquée à partir des réactifs non-standards.

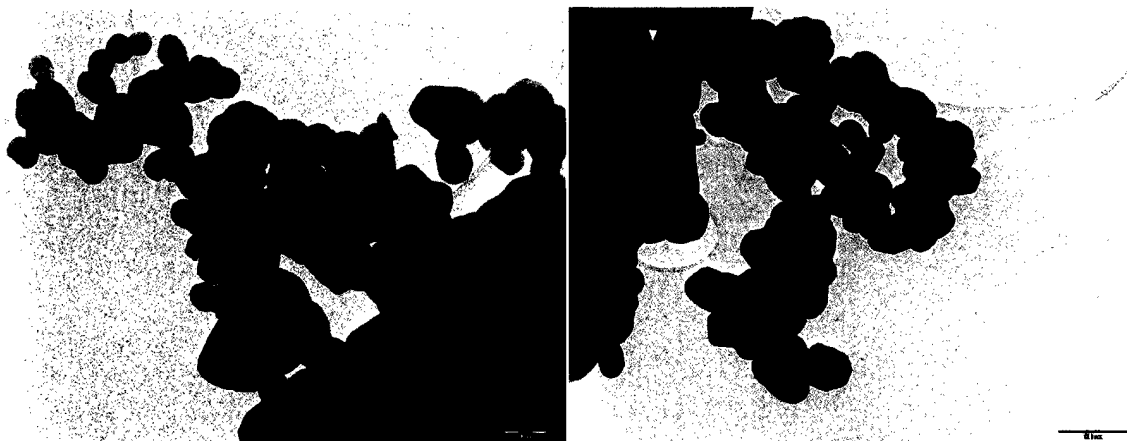


Fig.6. Clichés MET à faible grossissement de nanoparticules de ferrite de cobalt fabriquées à partir de réactifs non-standards.

4/4

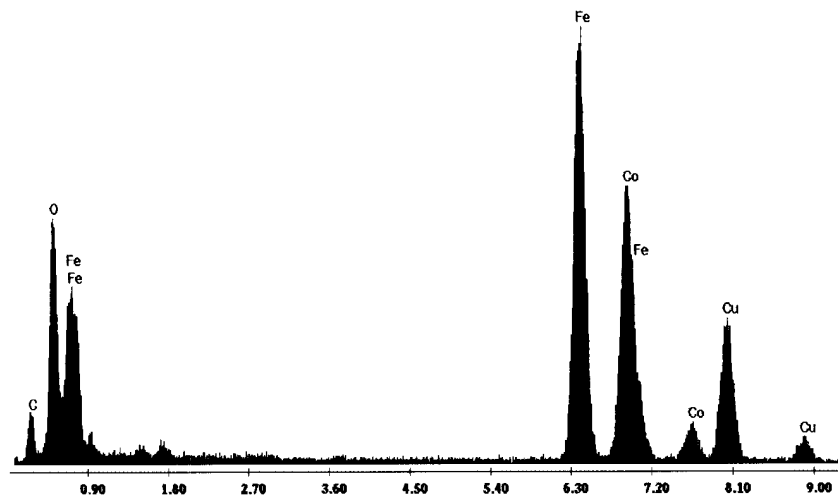


Fig.7. Spectre EDX de nanoparticules de ferrite de cobalt fabriquées à partir de réactifs non-standards.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

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

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37276	Date de dépôt : 08/08/2014
Déposant : MASCIR	Date de Priorité :
Intitulé de l'invention : Méthode de fabrication de nano-ferrite de cobalt (CoFe ₂ O ₄) par un procédé modifié à partir de réactifs non-standards	
<p>Le présent document est le rapport de recherche préliminaire avec opinion écrite sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément à l'article 43 et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17/97 relative à la protection de la propriété industrielle.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Le présent rapport est constitué de 4 pages (la présente page incluse) - Les documents cités par l'examineur dans la partie Rapport de recherche sont joints au présent document 	
<p>Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :</p> <p>Partie 1 : Considérations générales</p> <ul style="list-style-type: none"> <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés <p>Partie 2 : Rapport de recherche</p> <p>Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité</p> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quand à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention 	
Examineur: A. EL KADIRI	
Téléphone: 0522586414	
Email : elkadiri@ompic.ma	
Date d'établissement du rapport : 06.02.2015	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

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

- Description
Pages 1-9
- Revendications
1-9
- Planches de dessin
Pages 1/4 - 4/4

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01G51/00, C04B35/26

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Espacenet, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CN101168452 ; 2008-04-30; UNIV SHANXI SCIENCE & TECH Abrégé, revendications 1-8	1-9
Y	GB801428 ; 1958-09-10 ; STANDARD OIL CO abrégé	1-9
Y	Robert C. Pullar et al ; Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics; Elsevier 2012	1-9

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quand à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-9	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

- 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) :

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 Co_3O_4 et Fe_2O_3 et qui comprends les étapes du mélange des précurseurs avec un sels qui peut être le NaCl , homogénéisation du mélange, calcination, broyage et lavage et filtration pour l'enlèvement des sels.

L'objet de la revendication D1 diffère du document D1 en ce que : la source de cobalt utilisée est : le carbonate de cobalt et le solvant utilisé est l'éthanol absolue.

Donc l'objet de la revendication 1 est nouveau selon 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 Co_3O_4 et Fe_2O_3 et qui comprends les étapes du mélange des précurseurs avec un sels qui peut être le NaCl , homogénéisation du mélange, calcination, broyage et lavage et filtration pour l'enlèvement des sels.

L'objet de la revendication D1 diffère du document D1 en ce que : la source de cobalt utilisée est : le carbonate de cobalt et le solvant utilisé est l'éthanol absolu.

L'effet technique de l'utilisation des carbonates de cobalt comme précurseurs est la mise à disposition d'une source alternative de cobalt.

L'effet technique de l'utilisation de l'éthanol comme solvant n'est pas clair selon la demande.

Notons que les effets techniques ci-dessus ne sont pas synergiques.

L'objet de la revendication 1 ne peut être considéré comme inventif pour les motifs suivants :

Le document D2 divulgue (abrégé) l'utilisation des carbonates de cobalt comme précurseurs pour la préparation de ferrite de cobalt.

Le document D3 divulgue l'utilisation de l'éthanol comme solvant mélangé avec les réactifs lors de la préparation des ferrites.

Les revendications dépendantes 2-9 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle se réfèrent, définit un objet qui satisfasse aux exigences de brevetabilité en ce qui concerne la nouveauté et/ou l'activité inventive. (voir document D1 : abrégé et revendications 1-8).

Donc, la présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 22 de la loi 17/97, l'objet des revendications 1-9, n'impliquant pas une activité inventive telle que définie par 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 présente une utilité déterminée, probante et crédible selon l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.