



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 35465 B1** (51) Cl. internationale : **H01L 00/00**

(43) Date de publication :  
**02.10.2014**

---

(21) N° Dépôt :  
**35212**

(22) Date de Dépôt :  
**13.09.2012**

(71) Demandeur(s) :  
**MASCIR, RUE MOHAMED ELJAZOULI MADINAT ALIRFANE RABAT (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**Abdelilah BENYOUSSEF ; Omar MOUNKACHI ; Hassan EL MOUSSAOUI ; Mohamed HADEMOUN ; Mohamed BELAICHE**

(74) Mandataire :  
**MOHAMED EL AMRANI**

---

(54) Titre : **PROCEDE DE FABRICATION DE NOUVEAUX NANOMATERIAUX FERITES-OXYDES HYBRIDES A PARTIR DE PRECURSEURS A BASE DE MATIERE PREMIERE MAROCAINE.**

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet la fabrication des ferrites et ferrites oxydes hybrides. En particulier, la présente invention concerne le procédé de fabrication, a partir de la matière première produits à partir de minerais contenant des impuretés, des spinelles ferrites et des ferrites-oxydes hybrides avec des propriétés spécifiques pour l'utilisation dans de nombreux domaines technologiques comme les inductances, micro-inductance et radiofréquences... etc

### **Abrégé**

La présente invention a pour objet la fabrication des ferrites et ferrites oxydes hybrides. En particulier, la présente invention concerne le procédé de fabrication, a partir de la matière première produits à partir de minerais contenant des impuretés, des spinelles ferrites et des ferrites-oxydes hybrides avec des propriétés spécifiques pour l'utilisation dans de nombreux domaines technologiques comme les inductances, micro-inductance et radiofréquences...etc

35465  
02 OCT 2014**Domaine de l'invention:**

La présente invention a pour objet la fabrication des ferrites et ferrites oxydes hybrides. En particulier, la présente invention concerne le procédé de fabrication, a partir de la matière première produits à partir de minerais contenant des impuretés, des spinelles ferrites et des ferrites-oxyde hybrides avec des propriétés spécifiques pour l'utilisation dans de nombreux domaines technologiques comme les inductances, micro-inductance et radiofréquences ... etc.

**Description de l'état de l'art:**

L'objet de cette invention est la valorisation des ressources naturelles marocaines en créant une forte valeur ajoutée à partir des ferrites et ferrites oxydes hybrides fabriqués en utilisant des précurseurs comme le Sulfate de Cobalt, le Sulfate de Cuivre, les Carbonates de Manganèse, oxyde de zinc, hydroxyde de nickel, oxyde de fer III... etc. Dans ce cadre, nous avons fabriqué des spinelles ferrites et des ferrites-oxyde hybrides avec des propriétés spécifiques pour l'utilisation dans de nombreux domaines technologiques comme les inductances, micro-inductance et radiofréquences ... etc.

Les paramètres essentiels qui caractérisent les ferrites et ferrites oxydes hybrides pour ces applications sont:

- résistivité électrique élevée ( $>1\Omega.m$ )
- aimantation à saturation  $M_s$ : entre 0,15 et 0,60 T;
- grande perméabilité
- faible champ coercitif; Plus l'aimantation peut se déplacer facilement sous l'action d'un faible champ magnétique extérieur, plus le matériau a un champ coercitif faible.

L'objectif de notre invention est de fabriquer des ferrites et des ferrites oxydes hybrides, à partir de précurseurs contenant des impuretés, ayant les caractéristiques physiques comparables aux ferrites fabriqués à partir de précurseurs avec une grande pureté comme les ferrites cités dans le brevet EP0800183B1 qui traite un procédé de fabrication de ferrite ZnNi dopé et co-dopé par Cu et Co, à basses températures de fabrication. Ce type de matériaux présente de faibles pertes magnétiques. Des ferrites du type ZnMnMg dopé et non dopé par le Cu, ont montré qu'un dopage avec Cu fait diminuer la température de transition et la densité de flux magnétique saturé (Japanese Patent Publication No. 66254/1991, 75714/1993, brevet US 6,200,493 B1).

**Descriptif de l'invention :**

Dans ce travail, nous avons réalisé dans un premier temps la cartographie des précurseurs utilisés pour la fabrication des spinelles ferrites et des ferrites-oxyde hybrides, produits à partir de minerais naturels marocains. En suite, nous avons fait la synthèse des systèmes spinelles sous forme massif à base de zinc, nickel et fer (Zn-Ni ferrites) par la technique de synthèse en phase solide et des nanoparticules de CuO, la charge nécessaire pour la fabrication des ferrites-oxyde hybrides CuO-ZnNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, par la technique de co-précipitation. Dans un second temps, nous avons optimisé les conditions expérimentales de synthèse des produits massifs par deux techniques différentes (fabrication des poudres et fabrication des pastilles) dans le but de réduire le cout de fabrication à l'échelle pilote.

Pour se faire, nous avons optimisé la température de recuit, la concertation des réactifs, le temps de broyage, le temps de chamottage et le temps de calcination.

Les matériaux ferrites-oxyde hybrides selon l'invention peuvent être fabriqués en utilisant la technologie industrielle conventionnelle comprenant les deux étapes principales suivantes :

L'étape de fabrication de ferrites Zn-Ni est basée sur la technique de phase solide à partir des précurseurs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> et ZnO, produits à partir de minerais contenant des impuretés de faibles concentrations de (Co, Cu, Mg, Al, Ca et Na). Les mesures ICP ( Inductively Coupled Plasma Spectrometry) sont présentés dans les tableaux : 1(pour le cas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 2 (pour le cas de ZnO) et 3 (pour le cas de Ni(OH)<sub>2</sub>) et 4 (pour le cas de CuSO<sub>4</sub>). Cette technique consiste à mélanger les poudres, en proportions stœchiométriques, effectuer un broyage (c'est l'opération qui permet d'améliorer la finesse des matières premières, augmenter la surface spécifique, pour une meilleur réactivité) et une seule étape de calcination effectuée à une température voisine de 800 °C à 1000 °C pendant 1h à 2h pour avoir à la fin un ferrite spinelle sous forme poudre. La technique de fabrication des ferrites sous forme pastille, consiste en une étape de chamottage de poudre obtenue après broyage effectué à une température voisine de 800 °C pendant 1h à 2h, la mise en forme pastille et une étape de frittage à une température entre 1000 °C et 1100 °C pendant 1h à 2h. L'étape de fabrication de la charge, les nanoparticules de CuO, utilisée pour la fabrication des ferrites-oxyde hybrides, se fait par la méthode de co-précipitation. C'est une méthode de synthèse des nano-oxydes de Cu, qui utilise des réactifs liquides et solides, en proportions stœchiométriques, solubles dans l'eau, la précipitation est produite par la base NaOH. Le précurseur utilisé est CuSO<sub>4</sub>, et afin d'obtenir l'oxyde de cuivre à partir du sulfate nous avons procédé comme suit:



Les précurseurs ont été mélangés de façon homogène dans l'eau et reflux sous atmosphère d'air pour obtenir un mélange homogène de précurseurs à 80 ° C pendant 30 min. la valeur du pH est réglée pour assurer la co-précipitation avec une base de NaOH. La température de réaction est contrôlée dans la plage 80°C - 100°C et la durée de la réaction peut aller jusqu'à 2h dans un montage à reflux. L'échantillon est lavé plusieurs fois avec de l'eau et l'éthanol pour éliminer les impuretés solubles dans l'eau puis séché à 70 ° C pendant 4h sous air, ainsi les masses d'oxyde de cuivre (CuO) est obtenu sous forme nanométrique après un traitement à 400°C pendant 2 heures. La structure cristalline des échantillons de ferrites et ferrites oxydes hybrides favorise la formation de la phase spinelle cubique sans phases secondaires. Les valeurs de l'aimantation de saturation, température de transition, du champ coercitif sont optimisés en contrôlant la méthode de synthèse des ferrites simple et ferrites oxydes-hybrides (température de calcination, temps de calcination, temps de broyage, la forme de la poudre calcinée et frittée ...) sous forme poudre ou bien pastille et aussi la valeur de la température de calcination et la durée du traitement.

#### **Description des figures :**

**La figure 1** montre le spectre des Rayon-X des nano-particules de CuO calciné à 400°C pendant 2h. Les pics montrent l'existence d'une seule phase. Les positions et les intensités relatives à tous les pics indiquent que la structure cristalline des produits favorise la formation de la phase cubique sous forme nano, aucune autre phase d'impureté n'est observée.

**La figure 2** montre le spectre des Rayon-X des ferrites Zn-Ni sous forme poudre calciné à 1000°C pendant 2h. Les pics montrent l'existence d'une seule phase de ferrites spinelles. Les positions et les intensités relatives à tous les pics ; (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0), indiquent que la structure cristalline des produits favorise la formation de la phase spinelle, aucune autre phase d'impureté n'est observée.

Les échantillons de ferrite ont été analysés par le MEB comme indiqué dans la **figure 5** pour le cas de la ferrite Zn-Ni calciné à 1000°C pendant 2h. Les grains sont régulières et de taille uniforme. La taille moyenne des particules est de 2 µm.

**La figure 3** Montre le spectre des Rayon-X des ferrites Zn-Ni sous forme pastille calciné à 800°C pendant 2h après un premier broyage de la matière premiers puis fritté a une

température de 1100 °C pendant 2h. Les pics montrent l'existence d'une seule phase de ferrites spinelles. Les positions et les intensités relatives à tous les pics ; (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0), indiquent que la structure cristalline des produits favorise la formation de la phase spinelle seulement, aucune autre phase d'impureté n'est observée.

**La figure 4** Montre le spectre des Rayon-X de ferrite oxyde hybride 0.1CuO-0.9 ferrite Zn-Ni sous forme de poudre calcinée à 1000°C pendant 2h après broyage de ferrites Zn-Ni et nano-oxyde de CuO. Les pics montrent l'existence d'une seule phase de ferrites spinelles. Les positions et les intensités relatives à tous les pics ; (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0), indiquent que la structure cristalline des produits favorise la formation de la phase spinelle seulement, aucune autre phase d'impureté n'est observée.

**La figure 5** : La taille et la morphologie de la ferrite Zn-Ni calciné à 1000°C (cas poudre) pendant 2h par microscopie électronique à transmission (MET) des observations avec une tension d'accélération de 20 kV.

**La figure 6** montre le comportement de l'aimantation  $M$  (emu/g) en fonction de la température pour les ferrites Zn-Ni poudre, pastille et 0.1CuO-0.9 ferrite Zn-Ni sous forme poudre, dans un champ appliqué de 500Oe. A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température 200-600K, augmente fortement avec la baisse de la température.

**La figure 7** montre la variation de l'aimantation,  $M$  (emu/g), en fonction du champ magnétique appliqué,  $H$ , à 300K pour les ferrites Zn-Ni poudre, pastille et 0.1CuO-0.9 ferrite Zn-Ni poudre.

**Le tableau 1** donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de ZnO.

**Le tableau 2** donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Le tableau 3** donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de Ni(OH)<sub>2</sub>.

**Le tableau 3** donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de CuSO<sub>4</sub>.

**Le tableau 4** donne les propriétés magnétiques (l'aimantation de saturation (à 300K),  $M_s$ , le champ coercitif,  $H_c$  (à 300K), et la température de transition,  $T_c$ ) des ferrites Zn-Ni poudre, pastille et 0.1CuO-0.9 ferrite Zn-Ni ferrite oxyde hybride poudre.

**Revendications :**

- 1- Un procédé de fabrication de ferrites-oxyde hybrides de type RO-ZnNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> **caractérisé en ce que** le R est un Cu (cuivre) et que lesdites ferrites-oxyde hybrides sont synthétisées à partir des précurseurs principaux ; CuSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> et ZnO produits à partir de minerais contenant des impuretés.
- 2- Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** les ferrites-oxyde hybrides sont de formule générale aCuO-(1-a)Zn<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> où M (Co, Cu, Mg, Al, Ca et Na) représente les impuretés existant dans les précurseurs utilisés.
- 3- Procédé selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** la concentration de dopage de Ni est comprise dans l'intervalle  $0.3 \leq x \leq 0.7$  ; la concentration des impuretés est comprise dans l'intervalle  $0 \leq y \leq 0.1$  et la concentration de nano-oxyde de Cu est comprise dans l'intervalle  $0 \leq a \leq 0.15$ .
- 4- Procédé selon les revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** lesdites ferrites, sous forme poudre, avec a=0, ont une température de transition supérieure à 500 K, un moment de saturation supérieur à 48 emu/g et un champ coercitif supérieur à 24 Oe.
- 5- Procédé selon les revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** lesdites ferrites, sous forme de pastille, avec a=0, ont une température de transition supérieure à 500 K, un moment de saturation supérieur à 60 emu/g et un champ coercitif supérieur à 11 Oe.
- 6- Procédé selon les revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** lesdites ferrites, sous forme poudre, avec a=0,1, ont une température de transition supérieure à 500 K, un moment de saturation supérieur à 60 emu/g et un champ coercitif supérieur à 4 Oe.
- 7- Utilisation des ferrites selon le procédé des revendications 1 à 6 pour la fabrication des composants électroniques, spintroniques et hyperfréquences qui utilisent dans leurs fonctions
  - Les propriétés super-paramagnétiques,
  - Les propriétés ferromagnétiques,
  - Les propriétés ferrimagnétiques,
  - Les propriétés semi-conductrices,
  - Les propriétés isolantes.



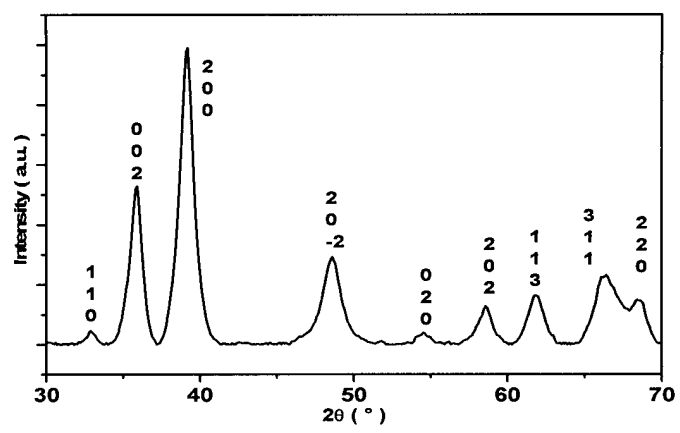


Figure 1

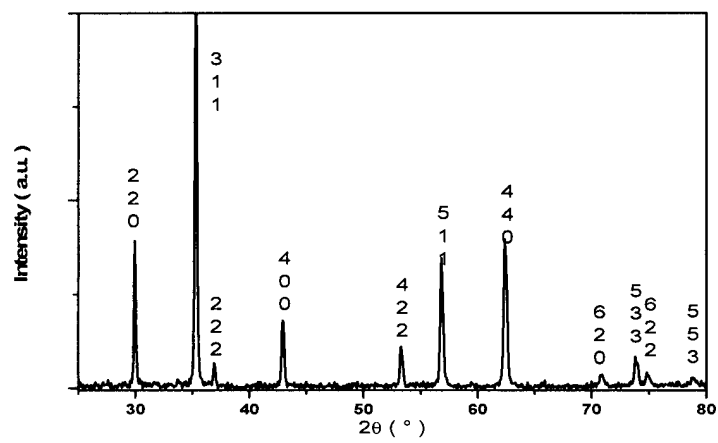


Figure 2

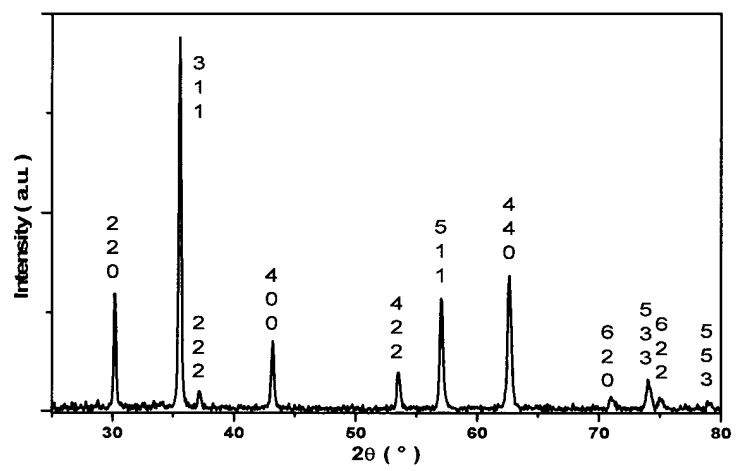


Figure 3

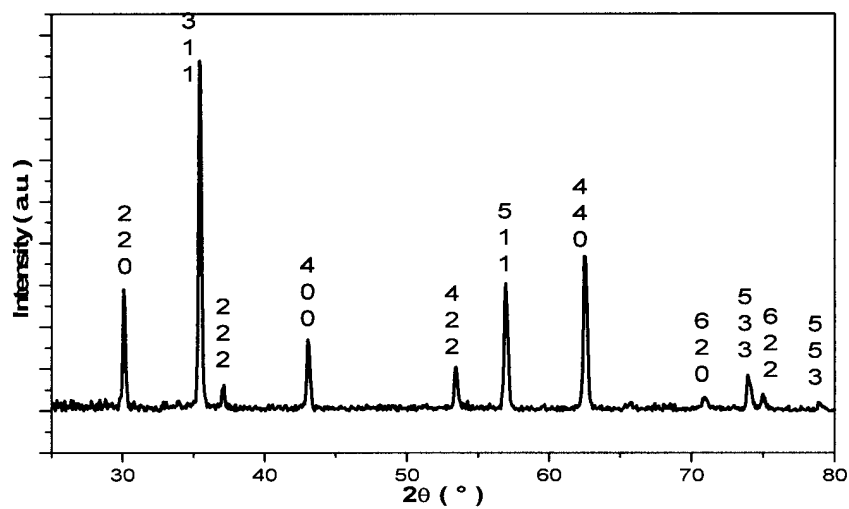


Figure 4

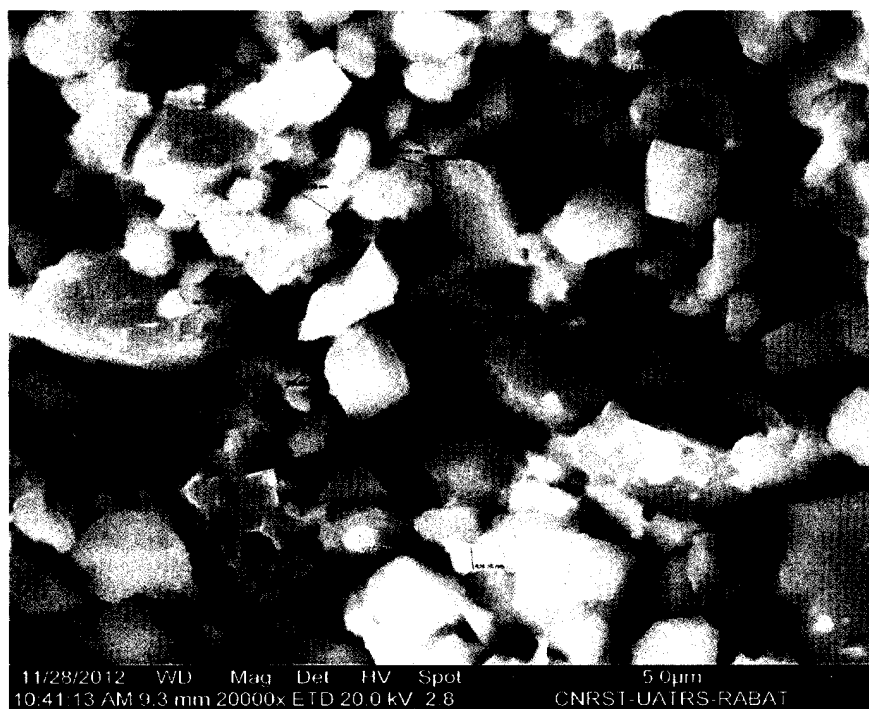


Figure 5

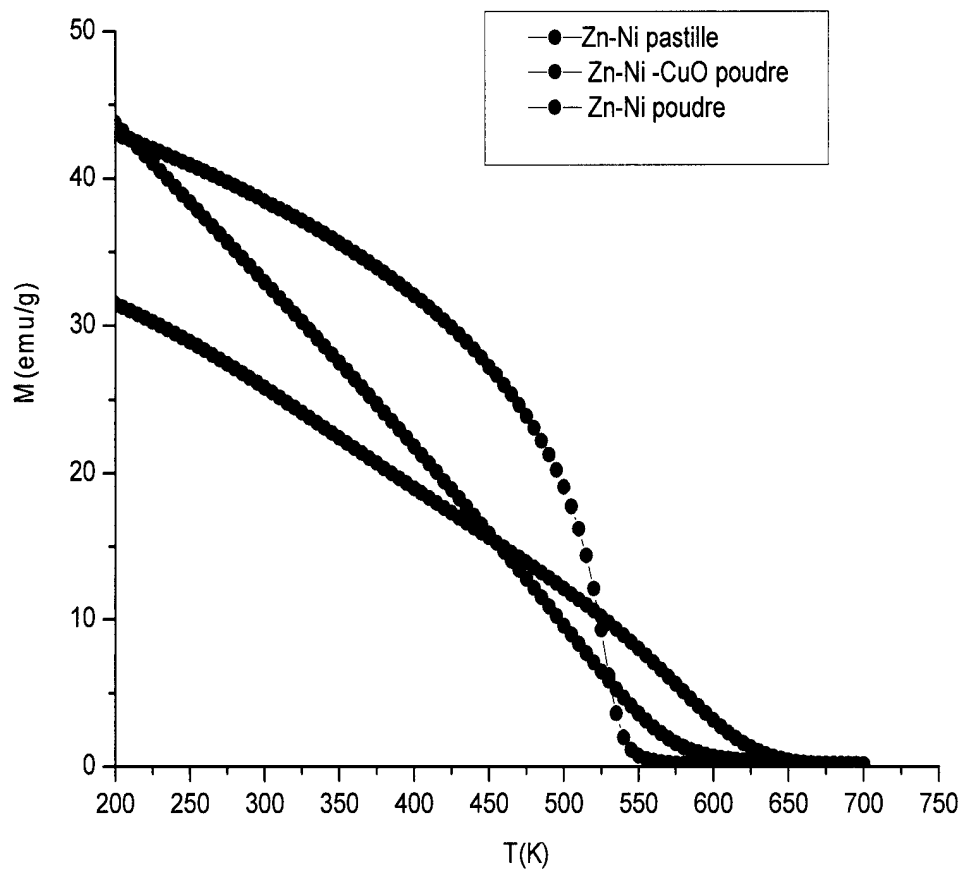


Figure 6

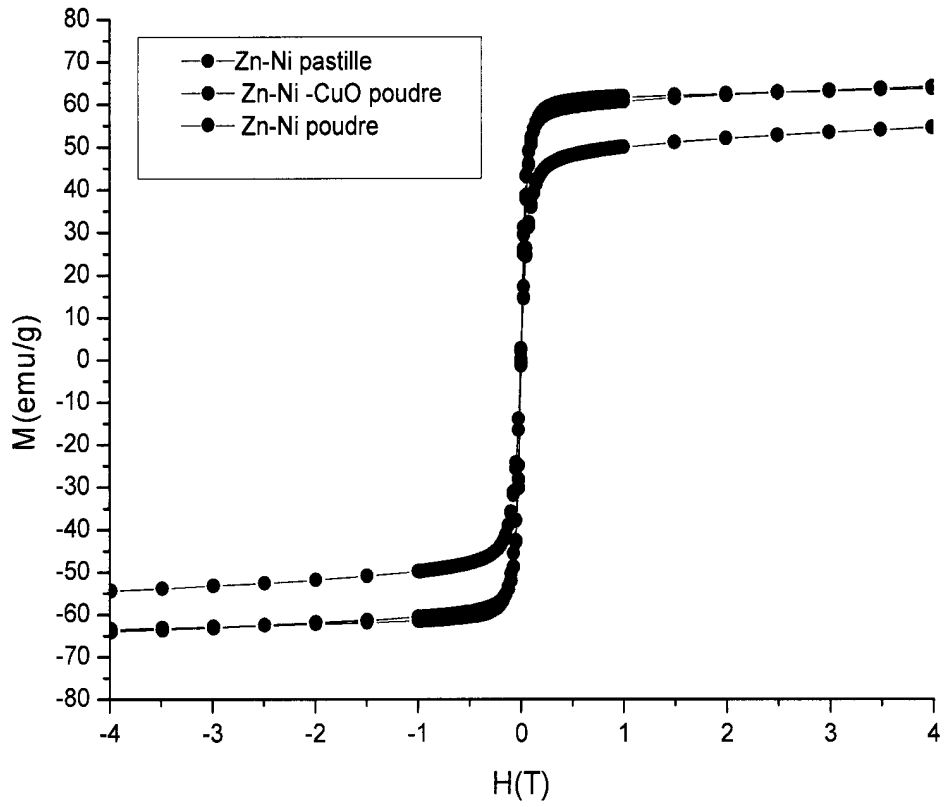


Figure 7

référence	ZnO	Unité
Fe	0	%
Zn	0.77	%
Ni	0	%
Mg	0.3	%
Al	0	%
Ca	0.1	%
Na	0.1	%
Cu	0	%
Co	0	%

Tableau 1

<b>référence</b>	<b>Fe2O3</b>	<b>Unité</b>
<b>Fe</b>	56,35	%
<b>Zn</b>	0.60	%
<b>Ni</b>	3,92	%
<b>Mg</b>	0.27	%
<b>Al</b>	0.37	%
<b>Ca</b>	0.32	%
<b>Na</b>	0.02	%
<b>Cu</b>	0.216	%
<b>Co</b>	0.14	%

Tableau 2

<b>référence</b>	<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b>	<b>Unité</b>
<b>Fe</b>	0	%
<b>Zn</b>	0.12	%
<b>Ni</b>	30.08	%
<b>Mg</b>	3.07	%
<b>Al</b>	0.01	%
<b>Ca</b>	0.04	%
<b>Na</b>	0.43	%
<b>Cu</b>	0	%
<b>Co</b>	0.55	%

Tableau 3

référence	CuSO <sub>4</sub>	Unité
<b>Fe</b>	0,10	%
<b>Zn</b>	0,05	%
<b>Ni</b>	0,05	%
<b>Mg</b>	0,05	%
<b>Al</b>	0,02	%
<b>Ca</b>	0,14	%
<b>Na</b>	0,02	%
<b>Cu</b>	21,05	%
<b>Co</b>	0,40	%

Tableau 4

Matrice	M <sub>s</sub> (emu/gr)	H <sub>c</sub> (Oe)	T <sub>C</sub> (k)
0.1CuO-0.9Zn-Ni poudre	59.11	4.15	546
Zn.Ni pastille	60.78	11.6	579
Zn.Ni poudre	48.56	24.45	627

Tableau 5