



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 35472 B1

(51) Cl. internationale :
C04B 35/26

(43) Date de publication :
02.10.2014

(21) N° Dépôt :
35619

(22) Date de Dépôt :
29.01.2013

(71) Demandeur(s) :
MASCIR, RUE MOHAMED ELJAZOULI MADINAT ALIRFANE RABAT 10100 (MA)

(72) Inventeur(s) :
El Moussaoui Hassan ; Hamedooune Mohammed ; Mounkachi Omar ; benyoussef Abdelilah

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **FABICATION DE ZN-MN SPINELLES ET COMPOSITES A PARTIR DE PRECURSEURS A BASE DE MATIERE PREMIERE CONTENANT DES IMPURETES.**

(57) Abrégé : Des ferrites spinelles Zn-Mn et des composites à base des ferrites Zn-Mn ont été mis au point à partir de la matière première marocaine contenant des impuretés (Ba, Co, Ni, Cu, Mg, Al, Ca, Na et Ti). Le procédé de fabrication de ce type de ferrites et composites se base sur la technique de voie solide. Les précurseurs utilisés sont; Ni(OH)₂, CuSO₄, Fe₂O₃, MnCO₃ et ZnO, produits à partir de minerais naturels marocains. Le procédé de synthèse, la concentration des impuretés et de dopage sont optimisés de façon à synthétiser un spinelle ferrite à base de Zn-Mn et composite ferrites à base de Zn-Mn, NiO et CuO ayant des propriétés structurales et magnétiques, comparables à celles des spinelles ferrites fabriqués à partir de précurseurs de très grande pureté.

Fabrication de ZN-MN spinelles et composites à partir de précurseurs à base de matière première contenant des impuretés.

Abrégé :

Des ferrites spinelles Zn-Mn et des composites à base des ferrites Zn-Mn ont été mis au point à partir de la matière première marocaine contenant des impuretés (Ba, Co, Ni, Cu, Mg, Al, Ca, Na et Ti). Le procédé de fabrication de ce type de ferrites et composites se base sur la technique de voie solide. Les précurseurs utilisés sont ; Ni(OH)₂, CuSO₄, Fe₂O₃, MnCO₃ et ZnO, produits à partir de minerais naturels marocains. Le procédé de synthèse, la concentration des impuretés et de dopage sont optimisés de façon à synthétiser un spinelle ferrite à base de Zn-Mn et composite ferrites à base de Zn-Mn, NiO et CuO ayant des propriétés structurales et magnétiques, comparables à celles des spinelles ferrites fabriqués à partir de précurseurs de très grande pureté.

02 OCT 2014

Fabrication de ZN-MN spinelles et composites à partir de précurseurs à base de matière première contenant des impuretés.

Domaine de l'invention:

La présente invention a pour objet la fabrication de ferrites composites spinelles ayant la formule générale $A-Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, dans laquelle A peut être un métal et/ou terre rare de type Co, Ni, Mo, Cu, Sn, Pb, Cr, Sr, Bi, Ba, Nd, Y, As etc, et/ou des oxydes, de type MO, MO₂ et/ou M₂O₃ où M est un métal (Al, Ca, Mg, K, Ti, Si etc.), existant dans les précurseurs utilisés (Fe₂O₃, MnCO₃ et ZnO), produits à partir de minerais naturels, qui peuvent être utilisés dans l'industrie des dispositifs électriques et magnétiques.

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 composites fabriqués en utilisant des précurseurs comme; le Sulfate de Cobalt, Sulfate de Cuivre, Carbonates de Manganèse, oxyde de zinc, hydroxyde de nickel, oxyde de fer III... etc. Dans ce cadre, nous avons fabriqué des spinelles ferrites composites avec des propriétés spécifiques pour l'utilisation dans de nombreux domaines technologiques comme les inductances, micro-inductance et radiofréquences ... etc. Découvrir comment utiliser et réduire les déchets et les ressources, un programme de recyclage efficace, est devenue une priorité urgente. L'augmentation de la production des déchets industriels a atteint un point où les changements doivent être faits, y compris la mise en œuvre de stratégies de réduction des déchets. La calamine et des amandes de frittage de minerai de manganèse représentent de nombreux exemples de ces déchets. D'où l'intérêt d'exploiter l'existence d'impuretés dans des précurseurs pour augmenter la performance des ferrites composites fabriqués. Les progrès dans la technologie de l'information exigent un certain nombre de nouveaux matériaux magnétiques doux pour composants inductifs dans l'électronique. Les développements récents de Zn-Mn ferrites peuvent répondre aux besoins particuliers des interférences électromagnétiques (EMI), ligne d'abonné numérique à débit asymétrique (ADSL), et capteurs magnétiques. Il est bien connu dans le domaine de l'électromagnétisme que la nature, la qualité et la quantité de dopants est l'un des paramètres les plus importants de fonctionnement vers l'adaptation ou l'amélioration des propriétés du produit et de la performance. Un grand nombre d'informations existe déjà dans la littérature scientifique et des brevets sur les effets des dopants et la qualité de la matière première dans

MnZn-ferrites [1-5]. Cependant, une grande partie de leur rôle a notoirement résisté à une explication satisfaisante. Certains des dopants fréquemment utilisés pour la préparation de matériaux ferrites de haute qualité tels que Si et Ca sont connus pour séparer les joints de grains [6]. Et par conséquent des phases isolantes sont formées, ce qui augmente la résistivité électrique du matériau. Ceci a pour conséquence la diminution des courants de Foucault développés à travers le corps de la matière pendant le fonctionnement sous des courants alternatifs et enfin une réduction des pertes de puissance totale (à savoir une réduction de la quantité d'énergie, qui est consommée sous forme de chaleur, augmentant la température du matériau en cours de fonctionnement). Pour obtenir des poudres de ferrite Zn-Mn, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées. Par exemples co-précipitation d'hydroxydes, des oxalates, citrates, ainsi que la méthode de combustion [6-13]. Bien que ces procédés permettent d'obtenir une pureté élevée de ferrite Zn-Mn, le coût des réactifs utilisés reste élevé et les procédures technologiques sont de complexité relative. Cependant, la méthode de phase solide a été considérée comme le procédé le plus économique et largement utilisé dans la synthèse de ferrite à l'échelle laboratoire et industrielle. Cependant, ces ferrites sont fabriquées en général à partir de matériaux de haute qualité. Ainsi, les ferrites de manganèse sont souvent préparées à partir de poudres finement broyées et précurseurs hautement réactifs qui, à températures élevées, sont densifiés par frittage par la réaction phase solide. Par ailleurs, l'utilisation de ressources secondaires ou des déchets peut apporter une plus grande puissance de la ferrite à moindre coût et de faire une percée dans l'utilisation de matières premières ainsi qu'en technologie. Il peut donc être considéré comme un processus ayant une valeur économique et environnementale.

Exposé de l'invention :

Notre objectif est l'utilisation de la matière première non standard pour la formation in situ de ferrites composites spinelles. Ici, la méthode phase solide a été appliquée pour fabriquer des ferrites composites spinelles à propriétés magnétiques performantes à partir de ressources secondaires. Dans ce travail, nous avons réalisé dans un premier temps la cartographie des précurseurs utilisés pour la fabrication des spinelles ferrites composites, produits à partir de minerais naturels marocains. En suite, nous avons fait la synthèse des systèmes Zn-Mn ferrites composites spinelles sous forme massive à base de zinc, manganèse et fer par la technique de synthèse en phase solide. Dans un second temps, nous avons optimisé les conditions expérimentales de synthèse des produits massifs dans le but de réduire le coût de fabrication à l'échelle pilote. En effet, 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 composites selon l'invention peuvent être fabriqués en utilisant la technologie industrielle conventionnelle comprenant les étapes principales suivantes : La fabrication des Zn-Mn ferrites composites spinelles est basée sur la technique de phase solide à partir des précurseurs Fe_2O_3 , MnCO_3 et ZnO , produits à partir de minerais naturels marocains avec la présence des impuretés de faibles concentrations de (Co, Cu, MgO, Al_2O_3 , CaO, SiO_2 et Na). Les mesures ICP sont présentées dans le tableau 1 (pour le cas de ZnO), 2 (pour le cas de Fe_2O_3) et 3 (pour le cas de MnCO_3), ils montrent l'existence des impuretés sous formes métalliques et oxydes (Co, Cu, MgO, Al_2O_3 , CaO, SiO_2 et Na). 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 meilleure réactivité) et une 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 après et une étape de frittage à une température entre 1000 °C et 1100 °C pendant 1h à 2h après broyage.

Description des figures :

La figure 1 Spectre des Rayon-X de Zn-Mn ferrites composites spinelles poudre pour le cas $x=0.5$ sous forme poudre calciné à 1100°C pendant 2h

La figure 2 présente le spectre FTIR de l'échantillon Zn-Mn ferrites composites spinelles calciné à 1100°C pendant 2h pour le cas $x=0.5$.

La figure 3 présente Le spectre d'absorption Zn-Mn ferrites composites spinelles calciné à 1100°C pendant 2h pour le cas $x=0.5$.

La figure 4 Comportement de l'aimantation M (emu/g) en fonction de la température pour les Zn-Mn ferrites composites spinelles poudre pour le cas $x=0.5$, sous un champ appliqué de 500Oe.

La figure 5 variation de l'aimantation, M (emu/g), en fonction du champ magnétique appliqué, H , à 300K pour Zn-Mn ferrites composites spinelles poudre pour le cas $x=0.5$.

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_2O_3 .

Le tableau 3 donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de MnCO_3 .

Le tableau 4 donne la composition chimique du produit final fabriqué à partir de minerais naturels cas de Zn-Mn ferrites composites spinelles poudre pour le cas $x=0.5$.

La figure 1 présente le spectre des Rayon-X des Zn-Mn ferrites composites spinelles sous forme poudre calciné à 1100°C pendant 2h pour le cas $x=0.5$. 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.

La figure 2 présente le spectre FTIR de l'échantillon Zn-Mn ferrites composites spinelles calciné à 1100°C pendant 2h pour le cas $x=0.5$. Cette figure montre les deux bandes d'absorption principales dans la gamme de 390 à $600\ \text{cm}^{-1}$; la première bande est d'environ $\nu_1=432\ \text{cm}^{-1}$ et la seconde bande est d'environ $\nu_2=563\ \text{cm}^{-1}$. La première bande de vibration, ν_1 , correspond à la vibration intrinsèque dans le sous réseau octaédrique dans la structure de spinelle, tandis que la vibration ν_2 correspond au sous réseau tétraédrique. A partir de ce résultat on peut dire que notre échantillon est un spinelle inverse.

La figure 3 présente Le spectre d'absorption Zn-Mn ferrites composites spinelles calciné à 1100°C pendant 2h pour le cas $x=0.5$, d'après cette courbe nous avons déterminé la largeur de la bande interdite ($E_g=3.36\ \text{eV}$).

La figure 4 présente le comportement de l'aimantation M (emu/g) en fonction de la température pour Zn-Mn ferrites composites spinelles poudre pour le cas de $x=0.5$, sous un champ appliqué de 500Oe . A partir de cette courbe on peut voir que l'aimantation, dans la gamme de température 200 - 700K , augmente fortement avec la baisse de la température, les mesures montrent que ce système a une température de Curie vers les 650K .

La figure 5 présente la variation de l'aimantation, M (emu/g), en fonction du champ magnétique appliqué, H , à 300K pour Zn-Mn ferrites composites spinelles poudre pour le cas

de $x=0.5$, les mesures montrent que ce système a un moment de saturation de 40 emu/g et un faible champ coercitif.

Le tableau 1 donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de ZnO, ces mesures (ICP) montrent l'existence d'impuretés sous formes métalliques et oxydes (MgO, CaO, SiO₂ et Na).

Le tableau 2 donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de Fe₂O₃, ces mesures (ICP) montrent l'existence d'impuretés sous formes métalliques et oxydes (MgO, Al₂O₃, CaO, SiO₂, Co, Fe, Ni et Cu).

Le tableau 3 donne la composition chimique du précurseur produit à partir de minerais naturels marocains cas de MnCO₃, ces mesures (ICP) montrent l'existence d'impuretés sous formes métalliques et oxydes (MgO, CaO, Se, Ni et Na).

Le tableau 4 donne la composition chimique du produit final fabriqué à partir de minerais naturels cas de Zn-Mn ferrites composites spinelles poudre pour le cas de $x=0.5$, ces mesures (ICP) montrent l'existence d'impuretés sous formes métalliques et oxydes (MgO, Al₂O₃, CaO, SiO₂, Ni et Na), ce qui montre que dans la phase spinelle de Zn-Mn ferrites des oxydes intégrés dans la phase spinelle et par conséquent le Zn-Mn fabriqué est un composite dans lequel d'autres oxydes sont intégrés dans la phase spinelle de Zn-Mn ferrites.

Référence :

[1] US 2005/0167632 A1

[2] US 6,627,103 B2

[3] Bull. Mater. Sci., Vol. 26, No. 5, August 2003, pp. 499–503

[4] [1] Q. Chen and Z. J. Zhang, Appl. Phys. Lett. 73, 3156 (1998).

[5] G. Ott, J. Wrba and R. Lucke. J. Magn. Mater. 254, 535 (2003).

[6] J.J. Roelofsma, F.X.N.M. Kools, Proceedings of the Eur. Cer. Soc., the Netherlands, 1989, pp. 340

[7] V.M. Burojeanu, L. Fournes, A. Wattiaux, J. Etourneau, E. Segal, , Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 525–529.

[8] Z.X. Tang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, , J. Colloid Interface Sci. 146 (1991) 38–52.

[9] B. Gillot, M. Laarj, S. Kacim, J. Mater. Chem. 7 (1997) 827–831.

[10] M. Bremer, S. Fischer, H. Langbein, W. Topelmann, H. Scheler, , *Thermochim. Acta* 209 (1992) 323–330.

[11] N.S. Gajbhiye, G. Balaji, , *Thermochim. Acta* 385 (2002) 143–151.

[12] R.D.K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W.F. Egelhoff Jr., , *Mater. Sci. Eng. B* 111 (2004) 164–174.

[13] Y. Li, J. Jiang, J. Zhao, , *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 91–95.

Revendications :

1. Des ferrites composites spinelles **caractérisés en ce qu'**ils ont la formule générale $A-Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, dans laquelle A peut être un métal et/ou terre rare de type Co, Ni, Mo, Cu, Sn, Pb, Cr, Sr, Bi, Ba, Nd, Y, As etc. et/ou des oxydes, de type MO, MO₂ et/ou M₂O₃ où M est un métal (Al, Ca, Mg, K, Ti, Si etc.), existant dans les précurseurs utilisés (Fe₂O₃, MnCO₃ et ZnO), produits à partir de minerais naturels.
2. Les ferrites composites spinelles selon la revendication 1 **caractérisés en ce que** la concentration des métaux est inférieure à 10%, et la concentration des oxydes (MO, MO₂, et/ou M₂O₃ où M est un métal est inférieure à 10%.
3. Les ferrites composites spinelles selon la revendication 1 et 2 **caractérisés en ce que** la concentration de Zn est entre 1% et 99 %.
4. Les ferrites composites spinelles selon les revendications 1 à 3 **caractérisés en ce que** dans son procédé de fabrication la première calcination peut être faite entre 800 et 950°C alors que la deuxième calcination peut être faite entre 1100°C et 1300°C.
5. Les ferrites composites spinelles selon les revendications 1 à 4 **caractérisés en ce que** dans son procédé de fabrication la deuxième calcination peut être faite sous aire ou bien sous gaz d'azote et/ou d'oxygène contrôlés.
6. Les ferrites composites spinelles, selon les revendications 1 à 5 **caractérisés en ce qu'**ils ont une température de transition supérieure à 100 K, un moment de saturation supérieur à 20 emu/g et un champ coercitif inférieur à 1000 Oe.
7. Les ferrites composites spinelles selon les revendications 1 à 6 **caractérisés en ce qu'**ils sont utilisables pour des composants électroniques, spintroniques et hyperfréquences qui utilisent dans leurs fonctions :
 - a. Les propriétés ferromagnétiques,
 - b. Les propriétés ferrimagnétiques,
 - c. Les propriétés semi-conductrices.
 - d. Les propriétés isolantes.

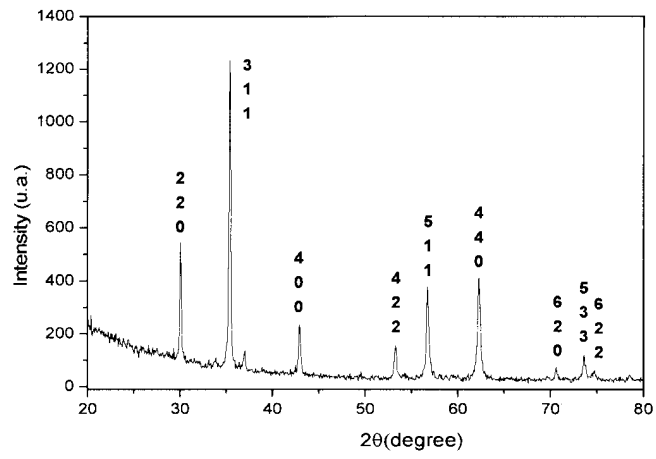


Figure 1

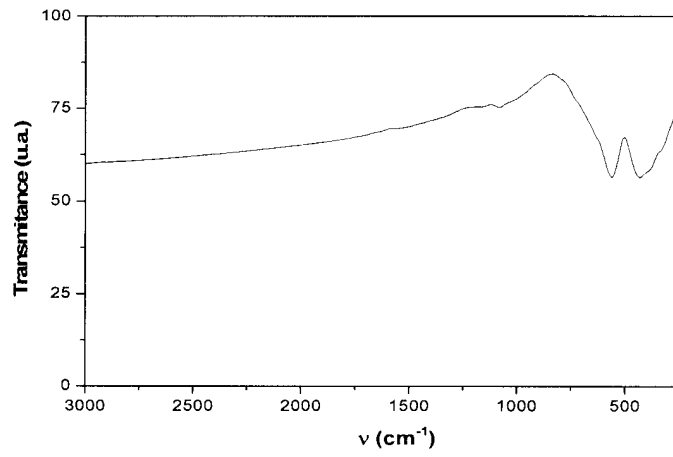


Figure 2

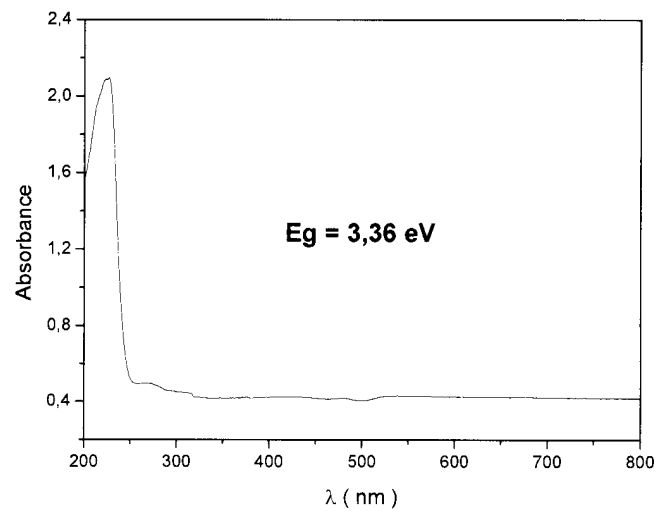


Figure 3

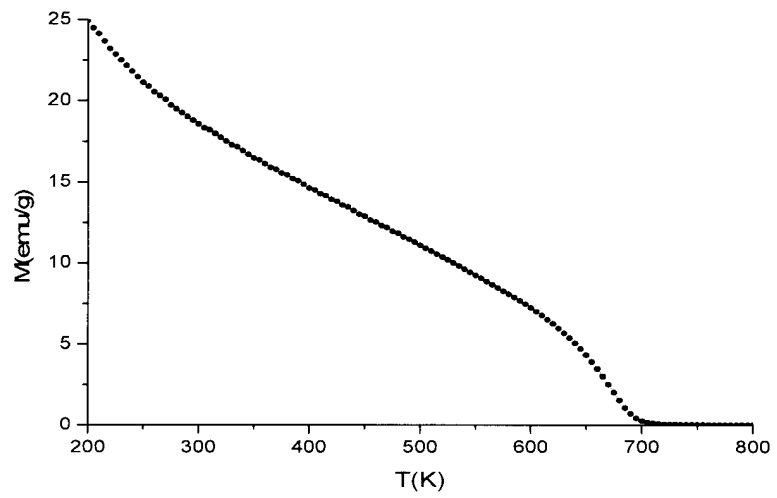


Figure 4

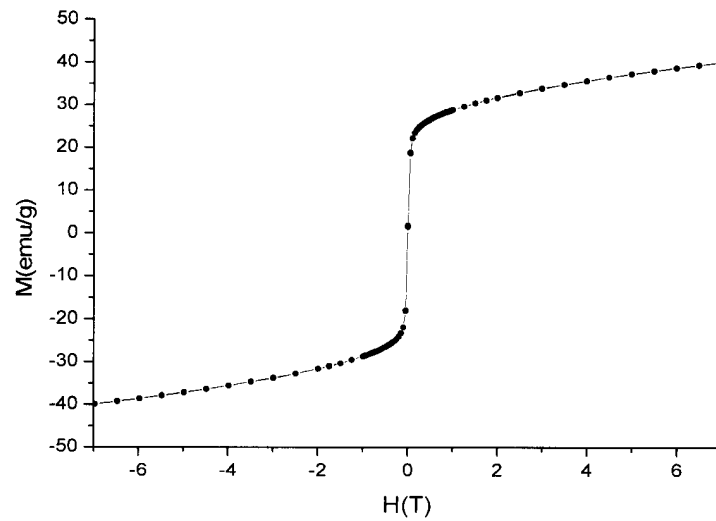


Figure 5

référence	ZnO	Unité
Zn	77	%
MgO	0.3	%
SiO ₂	0.1	%
CaO	0.1	%
Na	0.1	%

Tableau 1

référence	Fe2O3	Unité
Fe	56,35	%
Ni	3,92	%
MgO	0.27	%
Al ₂ O ₃	0.37	%
CaO	0.32	%
SiO ₂	0.42	%
Cu	0.216	%
Co	0.14	%

Tableau 2

référence	MnCO3	Unité
CaO	0.10	%
Se	0.01	%
Mn	43,44	%
MgO	0.017	%
Ni	0.00	%
Na	0.55	%

Tableau 3

Référence	Fe	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mn	Na	Ni	Zn	Unité
ICP1	40.410	0.255	0.70	2,61	12.599	0.164	0.110	14.059	%

Tableau 4