

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 35476 B1** (51) Cl. internationale : **C04B 35/26**

(43) Date de publication :
02.10.2014

(21) N° Dépôt :
35675

(22) Date de Dépôt :
20.02.2013

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

(72) Inventeur(s) :
briche samir ; mouhib yassine ; redouany yassine

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE FERRITE DE MANGANÈSE MNFE2O4 À PARTIR DE RÉACTIF NON STANDARDS**

(57) Abrégé : La présente invention concerne d'une part un procédé appliqué pour la première fois, pour la fabrication de poudre de ferrite de manganèse et d'autre part la préparation se fait à partir de précurseurs non standards à base minerais marocain et plus particulièrement en un temps record (1 heure) et une basse température (1100°C). Le sel considéré est NaCl, qui agit comme un solvant à haute température nécessaire pour la diffusion, saturation, germination et la croissance des particules.

Elaboration et caractérisation de ferrite de Manganèse MnFe_2O_4 à partir de réactifs non standards

Abrégé :

La présente invention concerne d'une part un procédé appliqué pour la première fois, pour la fabrication de poudre de ferrite de manganèse et d'autre part la préparation se fait à partir de précurseurs non standards à base minerais marocain et plus particulièrement en un temps record (1 heure) et une basse température (1100°C). Le sel considéré est NaCl, qui agit comme un solvant à haute température nécessaire pour la diffusion, saturation, germination et la croissance des particules.

2014-10-02
02 OCT 2014

Elaboration et caractérisation de ferrite de Manganèse $MnFe_2O_4$ à partir de réactifs non standards

Domaine de l'invention

La présente invention concerne d'une part un procédé appliqué pour la première fois, pour la fabrication de poudre de ferrite de manganèse et d'autre part la préparation se fait à partir de précurseurs non standards à base de minerais marocain et plus particulièrement en un temps record (1 heure) et une basse température (1100°C). Le sel considéré est NaCl, qui agit comme un solvant à haute température nécessaire pour la diffusion, saturation, germination et la croissance des particules.

Etat de la technique

Parmi les ferrites spinelle, les particules de ferrite de manganèse ($MnFe_2O_4$) sont très importants et très utilisés industriellement, parce qu'ils se sont avérés utiles dans beaucoup d'applications magnétiques, telles que les dispositifs d'enregistrement magnétiques (S.R. Ahmed, S.B. Ogale, G. C. Papaefthymiou, R. Ramesh, P. Kofinas, *Magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles synthesized through a block copolymer nanoreactor route*, *Appl. Phys. Lett.* 80(2002) 1616–1618), transport de médicament (I. Brigger, C. Dubernet, P. Couvreur, *Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis*, *Adv. Drug Delivery Rev.* 54 (2002) 631–651), les ferro-fluides (R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, B. Jeyadevan, *Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: study on thermal-magnetic properties*, *J. Magn. Magn. Mater.* 298(2006) 83–94), les biodétecteurs (J. B. Haun, T. J. Yoon, H. Lee, R. Weissleder, *Magnetic nanoparticle biosensors*, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* 2 (2010) 291–304), et agents de perfectionnement du contraste pour la technologie de l'IRM (D. Portet, B. Denizot, E. Rump, J. Lejeune, P. Jallet, *Non polymeric coatings of iron oxide colloids for biological use as magnetic resonance imaging contrast agents*, *J. Colloid Interf. Sci.* 238 (2001) 37–42). Les propriétés des particules de ferrite de manganèse dépendent des caractéristiques microstructurales, c.-à-d., la dimension particulaire et la forme, qui peuvent être commandées et fonctionnalisées par les processus de fabrication.

Les ferrites contenant du manganèse sous forme de particules fines représentent une classe importante de matériaux ferrimagnétiques. La plupart des préparations de ferrites de manganèse ont été effectuées à des températures très élevées.

Le ferrite spinelle a été synthétisé par différentes voies de synthèse, parmi lesquelles on cite la voie solide (méthode conventionnelle), qui est illustrée par une réaction à l'état solide entre précurseurs tels que les oxydes, les hydroxydes et les carbonates. La méthode conventionnelle présente des inconvénients tels que l'absence de l'homogénéité, la non reproductibilité chimique et physique et des températures de calcination très élevées, généralement supérieures ou égales à 1300°C (brevet Allemand DE 3619746 A1, Brevets Japonais, JP 8791423 A2 et A2 JP 879 1424), mauvais contrôle de la composition chimique et de la morphologie avec des tailles de cristallites très élevées et la non reproductibilité chimique et aussi des propriétés magnétiques.

Pour y remédier d'autres méthodes ont été proposées, d'après la littérature on trouve : La décomposition des oxalates de fer et de manganèse à 350°C, suivie d'une réduction sous hydrogène, donne une poudre polycristalline caractéristique d'une solution solide d'oxyde de fer et ferrite de manganèse. De même N.S. Gajbhiye et al, ont rapporté la synthèse de ferrite de manganèse nano-structurée par la décomposition de précurseurs citrates à 350°C sous azote.

La synthèse de nanoparticules superparamagnétiques de ferrite de manganèse à 280°C par la méthode polyol en utilisant le triéthylène glycol [M. Gunay, H. Erdemi, A. Baykal, H. Sozeri, M.S. Toprak, Triethylene glycol stabilized MnFe₂O₄ nanoparticle: Synthesis, magnetic and electrical characterization, Materials Research Bulletin 48 (2013) 1057–1064].

La synthèse de nanocristaux dispersés de MnFe₂O₄ par broyage assisté aux microondes dans une solution aqueuse à basse température (<100°C), à partir d'oxyde de manganèse MnO₂ et de poudre de fer [Ding Chen, et al, Chemical Engineering Journal, Volumes 215–216, 15 January 2013, Pages 235-239].

La synthèse de poudre de ferrite de manganèse par co-précipitation à 80°C, à partir d'oxyde de manganèse et les sulfates de fer [V.M. Burojeanu et al, Cation distribution and magnetic properties of manganese ferrite powder prepared by coprecipitation from MnO₂ and FeSO₄·7H₂O, Int. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 525–529. Z.X.]

Des nanoparticules monodispersées ont été synthétisées par la méthode des micelles inverses à 300°C, par réaction entre 1,2-hexadécane diol et l'acétylacétonates de fer et de manganèse [S.

Sun et al, Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 273–279.]

D'autre part, des particules colloïdales monodisperses de ferrites de manganèse utilisées comme marqueurs spécifiques de la surface cellulaire, ont été obtenues par réaction entre les sels métalliques (Mn et Fe), la gélatine et les nitrates de sodium ou potassium sous flux d'azote à 90°C [EP0610386 A1].

Bien que ces procédés basse température, permettent d'obtenir des ferrites de manganèse de taille et de forme contrôlée avec une pureté très élevée, ces procédés présentent de nombreux inconvénients, notamment le coût très élevé des réactifs utilisés, la complexité de leur mise en œuvre et la toxicité des produits utilisés de plus les quantités obtenues à partir de ces procédés sont très faibles.

Problèmes posés

Aux meilleures de nos connaissances, seul Y.M.Z. Ahmed [Y.M.Z. Ahmed, Ceramics International 36 (2010) 969–977] a rapporté la synthèse de ferrite de manganèse à partir de réactifs égyptiens standards, par réaction à l'état solide. Selon cet article, la ferrite de manganèse a été synthétisée à partir de poudre de fer comprimée et de minerais de manganèse. La composition chimique des réactifs de départ utilisés, révèle la présence d'autres éléments sous forme d'impuretés, telle que le phosphore, silicium, aluminium, potassium, magnésium, calcium, soufre et carbone.

Les deux réactifs ont été broyés finement à sec. La proportion de chacun dans le mélange étant fonction du rapport molaire Mn:Fe = 1,4:2. Ensuite le mélange poudreux a été compacté sous forme de pastille de 13 à 18 mm de diamètre moyennant une presse uniaxiale. La pastille a été mise dans une étuve à 105°C pendant 24 heures pour séchage. Enfin la pastille séchée a été calcinée à 1300°C pendant 2 heures.

Les inconvénients de ce procédé sont les suivants :

- le broyage à sec ne permet d'atteindre un degré d'homogénéité élevé, car il est important que la distribution finale du mélange avant calcination soit homogène et exempte d'agrégats de particules.

- La nécessité de comprimer la poudre broyée sous forme de pastille pour palier la faible mobilité des réactifs à l'état solide.
- Une température de calcination très élevée (1300°C), nécessaire pour faire cristalliser la phase spinelle de ferrite de manganèse, et un coût de fabrication élevé.

Notre invention vise à remédier à ces inconvénients en utilisant un autre procédé moins coûteux qui fait appel au broyage en phase humide et qui permet également d'abaisser la température de cristallisation de la phase spinelle de ferrite de manganèse, une très bonne homogénéité et une reproductibilité chimique et physique.

La synthèse en milieu sel fondu, est une technique de synthèse simple de très bas coût, elle permet l'obtention des oxydes complexes en particulier, les ferrites spinelles. Elle est basée sur l'utilisation de sels avec un point de fusion bas et qui sont solubles dans l'eau, tel que les chlorures, les nitrates et les sulfates alcalins. En effet ces oxydes sont normalement préparés par réaction à l'état solide à haute température, nécessaire à la diffusion des anions et cations. 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 et à la plus grande mobilité des oxydes dans la phase fondue. Ainsi, la température de préparation peut être abaissée et le temps de réaction réduit. De plus, la synthèse en milieu sel fondu permet le contrôle de la taille, de la morphologie des particules et la reproductibilité chimique et physique, ce qui n'est pas possible dans le cas de la réaction à l'état solide.

Donc, le but de l'invention est d'utiliser la synthèse en milieu sel fondu pour élaborer une poudre de ferrite de manganèse qui non seulement, est intéressante du point de vue économique, mais fournit en outre, un produit dont les propriétés physique optimales principalement les propriétés magnétiques. Signalons qu'une telle méthode est pour la première fois utilisée pour l'obtention du ferrite de manganèse, En plus à partir de précurseurs non standards de minerais marocains.

Descriptif de l'invention

Le but précisé ci-dessus est atteint du fait que le procédé de synthèse utilisé comporte essentiellement les opérations suivantes :

- La pesée des matières premières, oxyde de fer et le carbonate de manganèse dans les proportions correspondant à la formule chimique, compte tenu des résultats de l'analyse élémentaire par ICP (spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif) présentés dans le tableau 1. En effet les pourcentages massiques en fer et en manganèse sont inférieurs aux pourcentages théoriques, ce qui implique une sous stœchiométrie dont il faut tenir compte.
- Un approvisionnement en oxyde de fer ($Fe_{1,61}O_3$) et en carbonates de manganèse ($Mn_{0,91}CO_3$) sous forme de poudre, ensuite on mélange les deux composés avec un rapport molaire $n = \frac{\text{oxyde de fer}}{\text{carbonate de manganèse}} = 1$
- Un premier broyage des matières premières, en phase humide durant 2 heures et demi à l'aide d'un broyeur à billes en agate, de manière à avoir un mélange présentant un degré d'homogénéité très élevé.
- Un premier séchage à l'étuve pour éliminer le solvant.
- Le mélange pulvérulent a été mélangé au chlorure de sodium avec un rapport massique $r = \frac{m_{(Mn_{0,91}CO_3 + Fe_{1,61}O_3)}}{m_{NaCl}} = 1$, puis broyer dans des conditions identiques à celle du premier broyage.
- Le mélange a été introduit dans une nacelle en platine puis calciné dans un four à moufle à une température de 1100°C pendant 1 heure.
- Un troisième broyage du produit calciné dans des conditions identiques à celle du premier broyage, de manière à obtenir une poudre très fine.
- Le solide a été ensuite lavé abondamment avec de l'eau chaude déionisée jusqu'à élimination de NaCl.

- Un deuxième séchage de la poudre lavée afin d'éliminer l'eau de lavage.

Selon l'invention la première étape de broyage est constituée d'un broyage en phase humide en présence de solvant comme l'éthanol, l'isopropanol ou l'acétone. Le broyage humide est toujours le procédé le plus économique (le gain de la consommation énergétique peut atteindre 30%).

Le broyage humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage céramique, typiquement des billes en agate. En effet il est important que la distribution finale du mélange avant calcination soit homogène, avec la disparition totale des agrégats de particules.

Selon l'invention, le rapport massique $r = \frac{m_{(Mn_{0,91}CO_3 + Fe_{1,61}O_3)}}{m_{NaCl}} = 1$, joue un rôle important dans le processus de la réaction en milieu liquide. En effet, il affecte la solubilité des réactifs dans le sel fondu, qui à son tour affecte à la fois la vitesse de réaction et la morphologie des particules synthétisées. Selon des essais effectués au laboratoire, nous avons constatés que pour des valeurs de $r = 0,5$, la réaction devient incomplète et le risque de frittage de particules augmente énormément. En effet une partie de Fe_2O_3 ne réagit pas du fait de l'insuffisance du sel. Cependant, plus le ratio r est supérieur à la valeur de 1, typiquement $r = 2$, plus la réaction devient lente, car la quantité du sel dans le milieu devient très élevée ce qui ralentis la diffusion des réactifs et entraine l'obtention du composite $MnFe_2O_4/Fe_2O_3$.

Selon l'invention le traitement thermique à 1100°C est nécessaire pour faire cristalliser le la phase spinelle de ferrite de manganèse. Suite aux essais effectués au laboratoire et à des températures inférieures à 1100°C, il a été remarqué l'absence de la phase $MnFe_2O_4$ pure.

	Carbonate de manganèse	Oxyde de fer
Al (%)	0.0029	0.37
As (%)	0.0016	0.0485
B (%)	0.0002	0.0069
Ba (%)	0.0112	0.0055
Bi (%)	0.0082	0.0078
Ca (%)	0.1	0.32

Cr (%)	<0.000	0.0014
Fe (%)	0.0017	56,34
Mg (%)	0.0172	0.27
Mn (%)	43,44	0.0444
Mo (%)	0.0001	0.001
Na (%)	0.55	0.0189
Ni (%)	0.0085	3.92
Pb (%)	0.0003	0.38
Sb (%)	<0.000	0.003
Se (%)	0.012	<0.000
Si (%)	0.0034	0.42
Zn (%)	0.0036	0.59
Cu (%)	0.0023	0.14
	Mn_{0,91}CO₃	Fe_{1,61}O₃

Tableau 1. Résultat de l'analyse élémentaire ICP réalisée sur les réactifs fournis par la société MANAGEM.

Description des figures :

fig.1 : Le comportement thermique sous air a été suivi par l'analyse thermogravimétrique en montée de température (de 20 à 1000°C à raison de 5°C/min) sur le mélange séché non calciné.

Le thermogramme présenté, révèle une perte de masse globale d'environ 50% du poids initial. La courbe dérivée DTG, permet de déceler les étapes majeures de l'analyse thermique de l'échantillon.

2 pics centrés sur 290 et 965°C, ont été mis en évidence sur la courbe DTG, ils décrivent les deux étapes majeures de la réaction en milieu sel fondu.

- la première correspond à la décomposition de carbonate de manganèse qui se transforme en oxyde de manganèse en libérant le dioxyde de carbone CO₂ (S. Guillemet-Fritsch et al. / C. R. Chimie 8 (2005) 219–227)
- la deuxième perte de poids, est liée à la fusion de NaCl qui prend place à 800°C. D'après les données de la littérature, le NaCl fusionne à 800°C et se décompose aux alentours de 1460°C. Donc cette perte de poids, est due très probablement au débordement du liquide par le creuset de Pt utilisé pendant l'analyse, car la forme horizontale du creuset n'est pas adaptée à l'analyse des échantillons liquide.

Fig.2 : Le diffractogramme X obtenu à partir de la poudre de MnFe_2O_4 est bien caractéristique de la structure spinelle cubique avec le groupe spatial $\text{Fd}3\text{m}$ (ICSD 28517). On observe clairement les pics de diffraction à $2\theta = 18.18, 29.88, 35.16, 36.77, 42.72, 52.94, 56.42, 61.97$ et 73.27° correspondant respectivement aux plans réticulaires (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) et (533),. D'autre part soulignons qu'aucune raie parasite d'impureté n'a été observée. Il est possible d'appliquer la formule de Scherrer $d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$ sur les 6 réflexions les plus intenses (111), (220), (311), (400), (511) et (440) de MnFe_2O_4 afin de déterminer la taille des cristallites. La taille moyenne des cristallites est estimée à 31 nm à cette température.

Fig.3 : Le paramètre de maille déduit de cette analyse est égale à 8,499 Å, est en accord avec les valeurs notées dans la littérature [M.J. Akhtar, M. Younas, Structural and transport properties of nanocrystalline MnFe_2O_4 synthesized by co-precipitation method, *Solid State Sciences* 14 (2012) 1536-1542 ; F. Padella, C. Alvani, A. La Barbera, G. Ennas, R. Liberatore, F. Varsano, Mechano synthesis and process characterization of nanostructured manganese ferrite, *Materials Chemistry and Physics* 90 (2005) 172–177].

Fig.4 : La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF) a été utilisée pour contrôler la pureté du produit, en détectant les bandes de vibration dues aux ions présents dans les précurseurs de départ et non éliminés au cours du processus expérimental. Elle permet également de mettre en évidence la formation de la structure spinelle par la présence de bandes spécifiques à cette structure. Le spectre IRTF de ferrite de manganèse présente trois principales bandes d'absorption dans la gamme spectrale située entre 300 et 700cm^{-1} . La première bande (ν_1) est située à environ 378cm^{-1} , la deuxième bande (ν_2) est à environ 439cm^{-1} et la troisième (ν_3) à 563cm^{-1} . Les bandes de vibration (ν_1) et (ν_2) correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons Mn-O et la bande (ν_3) correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Fe-O dans la structure spinelle [Young-Wan Juet al, Volume 68, Issues 7–8, June 2008, Pages 1704–1709].

Etude morphologique

Fig.5 : L'observation de la morphologie et l'évaluation relativement précise de la taille des particules nécessitent l'utilisation d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). A partir de l'analyse de plusieurs images MEB, il a été déduit que la plupart des particules de MnFe_2O_4 ont

un diamètre compris entre 1,68 et 4,45 μm avec une moyenne de 2,56 μm . De plus, on aperçoit que ces particules sont agglomérées, toute fois on distingue quelques particules de forme cubique caractéristique de la structure spinelle.

Tableau 2 : Nous avons également analysé la composition de trois zones par spectrométrie dispersive en énergie (EDS ou EDX) dans le microscope MEB. Le spectre montre bien la présence des éléments Mn, Fe et O en pourcentage très proche de celui obtenu par le calcul théorique.

Elément chimique	% calculé	% expérimentale
Mn	23	21,2
Fe	48,4	38
O	27,8	41,5

Tableau 2. Pourcentages calculés et expérimentales des éléments Mn, Fe et O contenus dans le ferrite de Manganèse.

Revendications :

1. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse, en milieu sel fondu, comprenant les étapes suivantes :
 - Le mélange de l'oxyde de fer et le carbonate de manganèse sous forme de poudre avec un rapport molaire $n = \frac{\text{oxyde de fer}}{\text{carbonate de manganèse}} = 1$
 - Un premier broyage des matières premières, en phase aqueuse, durant 2 heures et demi à l'aide d'un broyeur à billes en agate, de manière à avoir un mélange présentant un degré d'homogénéité élevé.
 - Un premier séchage à l'étuve pour éliminer le solvant.
 - Le mélange pulvérulent a été mélangé à NaCl, puis broyer dans des conditions identiques à celle du premier broyage.
 - Le mélange a été introduit dans une nacelle en platine puis calciné dans un four à moufle.
 - Un troisième broyage du produit calciné dans des conditions identiques à celle du premier broyage, de manière à obtenir une poudre très fine.
 - Le solide a été ensuite lavé abondamment avec de l'eau chaude déionisée jusqu'à élimination de NaCl.
 - Un deuxième séchage de la poudre lavée afin d'éliminer l'eau de lavage.

2. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'opération de broyage soit en phase humide en présence d'éthanol, d'isopropanol ou d'acétone.

3. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** Le broyage humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage céramique, typiquement des billes en agate.

4. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport massique $r = \frac{m_{\text{precursors}}}{m_{\text{NaCl}}} = 1$.

5. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse selon les revendications 1 et 4 **caractérisé en ce que** le mélange pulvérulent m à une formule : $Mn_{0,91}CO_3 + Fe_{1,61}O_3$
6. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de calcination est égale à 1100°C.
7. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse selon les revendications 1 et 6, **caractérisé en ce que** la durée de calcination est égale à une heure.

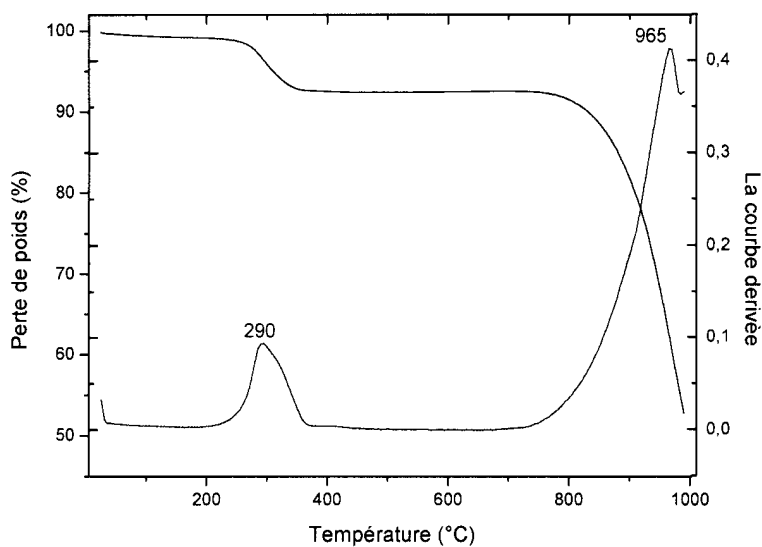


Fig 1. Courbes ATG et DTG du mélange séché non calciné.

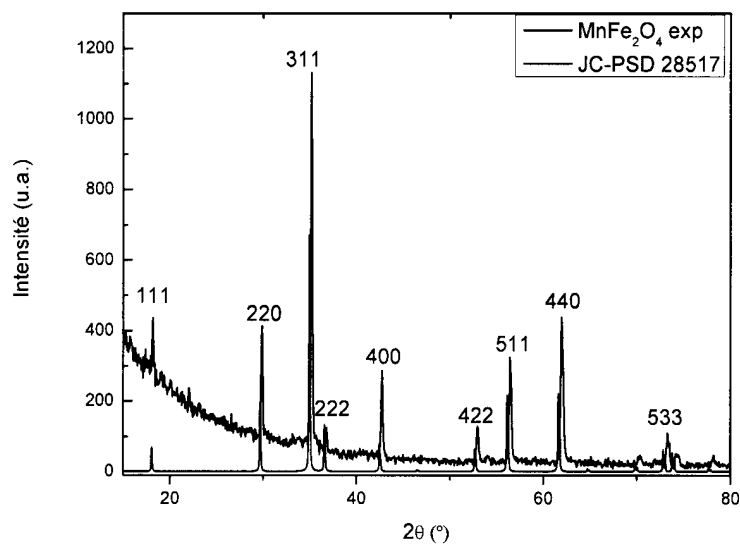


Fig 2. Diffractogramme X du ferrite de manganèse synthétisé à partir des réactifs non standards. Les indices de Miller indexent les raies du ferrite de manganèse.

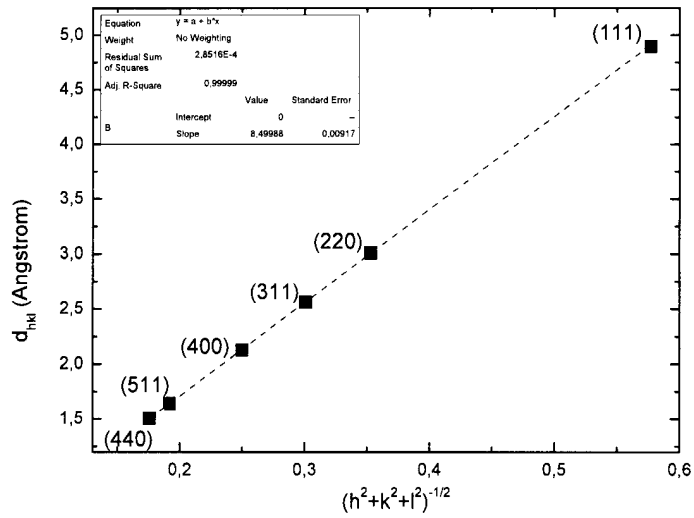


Fig 3. Distance interréticulaire d_{hkl} en fonction $(h^2+k^2+l^2)^{-1/2}$ des raies de diffraction de $MnFe_2O_4$.

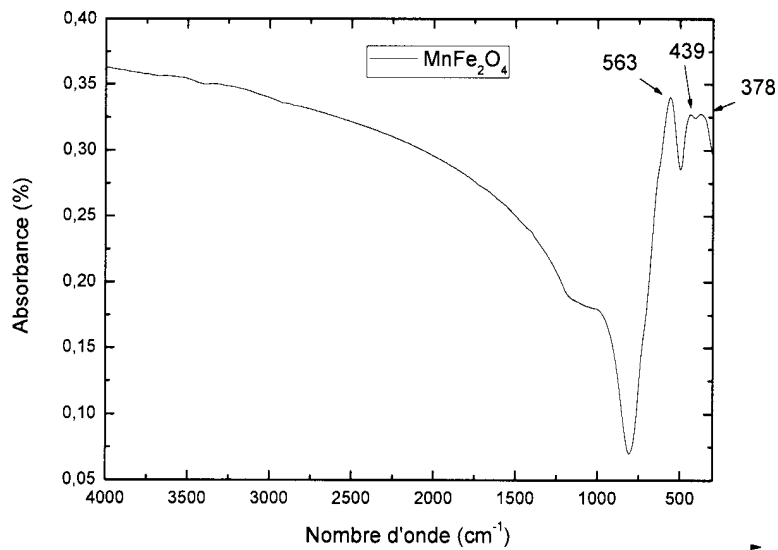


Fig 4. Spectre IRTF du ferrite de manganèse synthétisé à partir des réactifs non standards.

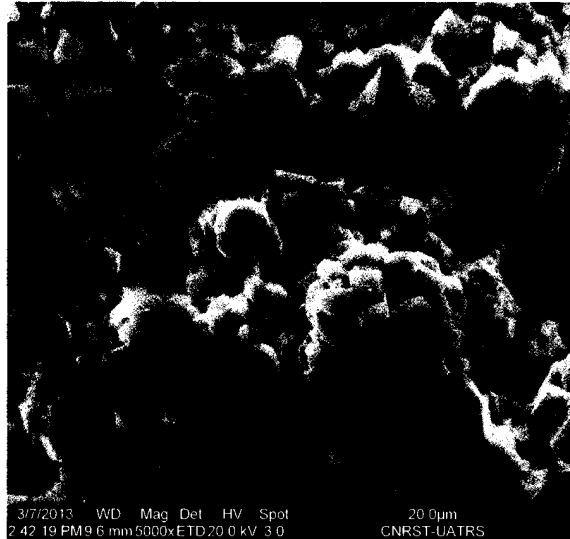


Fig 5. Image MEB de particules de ferrite de Manganèse synthétisées à partir des réactifs non standards.