



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 35486 B1

(51) Cl. internationale :
C04B 35/26

(43) Date de publication :
02.10.2014

(21) N° Dépôt :
35758

(22) Date de Dépôt :
20.03.2013

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

(72) Inventeur(s) :
MOUHIB YASSINE ; REDOUANY YASSINE ; BELAICHE MOHAMMED ; BRICHE SAMIR

(74) Mandataire :
ABDELHAQ AMMANI

(54) Titre : **ELABORATION ET CARACTÉRISATION DE FERRITE DE ZINC ZNFE2O4 À PARTIR DE RÉACTIFS NON STANDARDS**

(57) Abrégé : L'invention concerne la synthèse de ferrite de zinc moyennant un procédé modifié, de synthèse en milieu sel fondu à partir des réactifs non standards, de qualité métallurgique d'oxydes de zinc et de fer extraits de minerais marocains. Le ferrite a été obtenu à 900°C, température inférieure à celle de sublimation du zinc. Le temps de cuisson a été optimisé de manière à rendre le procédé très économique.

Elaboration et caractérisation de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ à partir de réactifs non standards

Abrégé :

L'invention concerne la synthèse de ferrite de zinc moyennant un procédé modifié, de synthèse en milieu sel fondu à partir des réactifs non standards, de qualité métallurgique d'oxydes de zinc et de fer extraits de minerais marocains. Le ferrite a été obtenu à $900^{\circ}C$, température inférieure à celle de sublimation du zinc. Le temps de cuisson a été optimisé de manière à rendre le procédé très économique.

02 OCT 2014

Elaboration et caractérisation de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ à partir de réactifs non standards

5 **Domaine de l'invention**

L'invention concerne la synthèse de ferrite de zinc moyennant un procédé de synthèse modifié en milieu sel fondu à partir de réactifs non standards, de qualité métallurgique d'oxydes de zinc et de fer extraits de minerais marocains. Le ferrite a été obtenu à 900°C, température inférieure à celle de sublimation du zinc. Le temps de cuisson a été optimisé de manière à rendre le procédé très économique.

Etat de la technique

La fabrication des ferrites de zinc a été due ces dernières années à leurs applications technologiques, et plus particulièrement, dans les ferrofluides [K. Raj et al. **Magn. Magn. Mater.** 1990, 85, 233], stockage magnétique à haute densité [A. Moser et al. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 2002, 35, 157], biomedicine [J. Bai et al., **J. P. Appl. Phys. Lett.** 2005, 87, 152502], et les matériaux absorbants pour les radars [R. Che et al. **L. Adv. Mater.** 2004, 16, 401].

Le ferrite spinelle de zinc a été élaboré par différente voie de synthèse, commercialement la méthode la plus utilisée est la voie solide communément appelée la méthode conventionnelle, ce qui implique une réaction à l'état solide entre les précurseurs tels que les oxydes, les hydroxydes et les carbonates. Un inconvénient majeur dont est affectée la méthode conventionnelle, est qu'elle utilise des températures de calcination très élevées généralement entre 1000 et 1200°C, en raison de la faible diffusion des réactifs [F.J. Burghart et al. **Physica B** 289-290 (2000) 286-290] [C.T. Lie et al. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 239 (2002) 160-163] [T. Shimada et al. **Journal of Alloys and Compounds** 379 (2004) 122-126]. Ce qui conduit à l'obtention d'une poudre non homogène, à large distribution de taille de particule. D'autre part, cette technique de synthèse offre un mauvais contrôle de la composition chimique et de la morphologie.

La synthèse des ferrites par voie humide a été décrite dès le début des années 30 [A. Michel, "Ferrite", *Nouveau traité de chimie minérale de P. Pascal, tome XVII, p. 689-751 (1967)*]. Elle présente un certain nombre d'intérêts provenant, non seulement de la finesse des particules précipitées, mais surtout de la haute pureté chimique de la poudre obtenue. Cette poudre peut, bien sûr, être frittée pour obtenir une matière dense comparable à celle issue de la voie céramique classique. Devant tenir compte des lois relatives aux solutions (faibles concentrations), la synthèse par voie humide ne permet pas d'obtenir de grandes quantités de produits en une seule opération. Comparés à ceux des synthèses par voie sèche (technique de frittage), ses champs d'applications, sensiblement plus restreints, seront donc plutôt liés à des productions à hautes valeurs ajoutées.

Toutes fois il existe une technique de synthèse simple et bas coût pour obtenir des oxydes complexes comme les ferrites spinelles [H.S. Emira, *Pigment & Resin Technology; 2005; 34, 3, p132*]. 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, ce qui n'est pas possible avec la méthode conventionnelle.

Actuellement, les applications industrielles des sels fondus concernent en majeure partie la métallurgie, notamment la production du magnésium, du sodium et du lithium et surtout de l'aluminium dont le procédé d'élaboration, exclusivement à base de sels fondus à 1000 °C est aujourd'hui le plus important industriellement.

D'autres applications métallurgiques font également appel aux technologies de sels fondus, notamment la réduction de métaux technologiques comme le titane, le zirconium, le hafnium, les métaux de terres rares, le raffinage et le recyclage d'aluminium, les traitements thermiques à température très contrôlée, les traitements thermochimiques (nitruration, carbonituration) et les flux de fonderie (mouillage, désoxydation, écrémage).

Problèmes posés

La synthèse de ferrite de zinc par la technique des sels fondus est connue des publications « L. Sonali et al. J. Am. Ceram. Soc., 91 [8] 2724–2726 (2008) » « Wu. Jiangtao et al. Applied Physics Letters 99, 202505 (2011) » « Pigment & Resin Technology; 2005; 34, 3; ABI/INFORM Complete p. 132 »

Sonali L. et al. ont rapporté la synthèse de nanoparticules de $ZnFe_2O_4$ par réaction en milieu sel fondu pour étudier les propriétés de détection de gaz de ferrite de zinc. (**L. Sonali et al. J. Am. Ceram. Soc., 91 [8] 2724–2726 (2008)**). Pour ce faire, un mélange de $ZnSO_4$, $Fe(NO_3)_3$, NaOH et NaCl était broyé pendant 90 min, puis traité thermiquement à $700^\circ C$ pendant 90 min. finalement la poudre calcinée a été lavée à l'eau puis séchée à $120^\circ C$ pendant 4h.

D'autre part, $ZnFe_2O_4$ spinelle partiellement inverse présentant une aimantation à saturation (M_s) très élevée, a été synthétisé par la technique des sels fondus à partir des sulfates de zinc $ZnSO_4$ et le fer $Fe_2(SO_4)_3$ en présence du LiCl. Le mélange des réactifs a été broyé pendant 10 min puis calciné à $850^\circ C$ pendant 1h. Après refroidissement à température ambiante, la poudre est lavée à l'eau déionisée puis séparée par un aimant. [**Wu. Jiangtao et al. APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 202505 (2011)**]

H.S. Emiraa rapporté la synthèse de pigments à base de ferrite de zinc pour des applications anticorrosion. Après avoir mélangé et broyé des chlorures anhydres de fer et de zinc avec le NaCl, le mélange est ensuite calciné à $600^\circ C$ pour former la phase fondue, puis traité thermiquement entre 800 et $1000^\circ C$ à différents temps. [**Pigment & Resin Technology; 2005; 34, 3; ABI/INFORM Complete p. 132**]

Dans les publications en question on décrit la synthèse de poudre de ferrite de zinc par réaction en milieu sels fondus à différentes températures et sous air. Le point commun de ces travaux, est qu'ils utilisent tous des réactifs anhydres de type sulfates ou chlorures qui sont beaucoup plus chère que les oxydes métalliques, d'autant plus que ce type de réactifs est très répandu dans la synthèse par voie liquide.

D'autre part pendant l'élaboration qui nécessite un chauffage à haute température, les sulfates se décomposent en donnant l'oxyde métallique et le dioxyde de soufre qui est un gaz incolore, dense et toxique, dont l'inhalation est fortement irritante. L'oxydation du dioxyde de soufre, le plus souvent en présence de catalyseurs tels que le dioxyde d'azote NO_2 présent dans l'atmosphère ambiante, conduit au trioxyde de soufre SO_3 qui est un polluant majeur de l'atmosphère terrestre et à l'acide sulfurique H_2SO_4 , d'où la formation de pluies acides [A. F. Holleman, E. Wiberg, « **Inorganic Chemistry** », Academic Press, San Diego, 2001. ISBN 0-12-352651-5]. De même, les chlorures métalliques lors du processus de décomposition, ils dégagent le dichlorure Cl_2 qui est un gaz très toxique, ce qui rend le procédé non respectueux à l'environnement est très difficile à l'extrapoler à l'échelle industrielle car les normes en vigueur deviennent de plus en plus drastiques.

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.

L'invention vise à remédier à ces inconvénients en utilisant la synthèse en milieu sel fondu à partir de réactifs très bas coût de type oxyde. La nature des réactifs utilisés, rend le procédé beaucoup plus respectueux à l'environnement que ceux proposés par les publications en question. De plus le procédé que nous proposons fait appel au broyage en phase humide 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 cristallisation de la phase spinelle de ferrite de zinc.

D'autre part l'avantage de la présente invention est d'élaborer une poudre de ferrite de zinc économique à partir de réactifs oxydes non standard de qualité métallurgique de la compagnie MANAGEM, moyennant un procédé non toxique basé sur la synthèse en milieu sel fondu.

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 l'oxyde de zinc 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 zinc sont inférieurs aux pourcentages théoriques, ce qui implique une sous stœchiométrie dont il faut tenir compte pendant l'élaboration.
- Un approvisionnement en oxyde de fer ($Fe_{1,61}O_3$) et en oxyde de zinc ($Zn_{0,96}O$) sous forme de poudre, ensuite on mélange les deux composés avec un rapport molaire $n = \frac{\text{oxyde de fer}}{\text{oxyde de zinc}} = 1,5$
- Un premier broyage des matières premières, en phase humide durant deux 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 est mélangé au chlorure de sodium avec un rapport massique $= \frac{m_{(Zn_{0,96}O + Fe_{1,61}O_3)}}{m_{NaCl}} = 1$, puis broyer dans des conditions identiques à celle du premier broyage.
- Le mélange est introduit dans une nacelle en platine puis calciné dans un four à moufle à une température de 900°C pendant 2 heures.
- 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 est ensuite lavé abondamment à 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%).

Selon l'invention, 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 $r = \frac{m_{(Zn_{0,960}+Fe_{1,6103})}}{m_{NaCl}} = 1$, 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 est 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 en raison de la faible diffusion des réactifs, de plus le risque de frittage de particules augmente énormément. En effet une partie de l'oxyde de fer 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.

Selon l'invention, le traitement thermique à 900°C est nécessaire pour faire cristalliser le la phase spinelle de ferrite de zinc. Selon les essais au laboratoire, pour des températures inférieures à 900°C, on n'obtient pas la phase pure. Et pour des températures supérieures le risque de sublimation de zinc devient important (~907°C).

Selon l'invention la durée de traitement de 2 heures est nécessaire pour obtenir la phase ferrite de zinc pure exempte d'oxyde de fer.

	oxyde de fer	oxyde de zinc
Al (%)	0,37	0,0045
As (%)	0,0485	0,0003
B (%)	0,0069	0,0001
Ba (%)	0,0055	0,0011
Be (%)	0,0007	0,0007
Bi (%)	0,0078	0,0016
Ca (%)	0,32	0,12
Cd (%)	<0.000	<0.000
Co (%)	<0.000	0,0008
Cr (%)	0,0014	0,0006
Fe (%)	56,34	0,0074
Mg (%)	0,27	0,25
Mn (%)	0,0444	0,0034
Mo (%)	0,001	0,0006
Na (%)	0,0189	0,0994
Ni (%)	3,92	0,0048
Pb (%)	0,38	0,0009
Sb (%)	0,003	0,0001
Se (%)	<0.000	0,0005
Si (%)	0,42	0,0921
Sn (%)	0,0025	0,0007
Ti (%)	0,0095	0,001
V (%)	0,0019	0,0022
Zn (%)	0,59	77
Cu (%)	0,14	0,0005
	Fe_{1,61}O₃	Zn_{0,96}O

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

5 Description des figures :

Fig.1 : Le diffractogramme X obtenu à partir de la poudre de ZnFe₂O₄ est bien caractéristique de la structure spinelle cubique avec le groupe spatial Fd3m (ICDD 00-001-1108). On observe clairement les pics de diffraction à 2θ = 18.18, 29.88, 35.23, 36.84, 42.85, 53.08, 56.55 et 62.10 correspondant respectivement aux plans réticulaires (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440). D'autre part signalons qu'aucune raie parasite d'impureté n'a été observée après traitement thermique de 2 heures à 900°C. Il est possible d'appliquer la formule de Scherrer $d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ sur les 5 réflexions les plus intenses (220), (311), (400), (511)

et (440) de ZnFe_2O_4 afin de déterminer la taille des cristallites. La taille moyenne des cristallites est estimée à 32 nm à cette température.

Fig.2 : Le paramètre de maille déduit de cette analyse est égal à 8,45267 Å, est en accord
5 avec les valeurs notées dans la littérature [T. Shimada et al. *Journal of Alloys and Compounds* 379 (2004) 122–126][M.A. Hakim, M.ManjurulHaque, M.Huq, P.Nordblad. Spin-glass-like ordering in the spinel ZnFe_2O_4 ferrite. *Physica B Physica B* 406 (2011) 48–51].

Fig.3 : La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) a été utilisée pour
10 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 processus expérimental. Elle permet également de mettre en évidence la formation de la structure spinelle par la présence des bandes spécifiques à cette structure.

Le spectre IRTF de ferrite de zinc présente deux principales bandes d'absorption dans la
15 gamme spectrale située entre 300 et 700 cm^{-1} . La première bande (ν_1) est située à environ 424 cm^{-1} , la deuxième bande (ν_2) est à environ 555 cm^{-1} . La bande de vibration (ν_1) correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Fe-O dans les sites octaédriques, et (ν_2) correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Zn-O dans les sites tétraédriques [P M Prithviraj Swamy et al. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 34, No. 7, December 2011, pp. 1325–1330. ©
20 Indian Academy of Sciences][R. Raeisi Shahraki et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 3762–3765].

Fig.4 : L'observation de la morphologie et l'évaluation relativement précise de la taille des
particules nécessitent l'utilisation d'un Microscope Electronique en Transmission (MET). La
figure 4 illustre des images MET de particules déposées sur une grille de carbone à partir de
25 la suspension liquide optimisée de ZnFe_2O_4 . A partir de l'analyse de plusieurs images MET à faible grossissement, il a été déduit que la plupart des particules de ZnFe_2O_4 sont submicroniques avec des diamètres qui varient entre 70 et 400 nm avec une valeur moyenne de 200 nm. De plus, on aperçoit que ces nanoparticules sont légèrement agglomérées et se présentent sous forme de cristaux octaédrique caractéristique de la
30 structure spinelle.

Fig.5 : Nous avons également analysé la composition de deux zones par spectrométrie dispersive en énergie (EDS ou EDX) dans le microscope MET. Le spectre montre bien la présence des éléments constitutifs de la matrice telles que Zn, O et Fe en pourcentage proche de celui obtenu par le calcul. Par ailleurs, la présence de cuivre vient du porte-échantillon, de la grille et du microscope. Le pic du carbone provient de la membrane présente sur la grille de cuivre et du dépôt de métallisation effectué lors de la préparation de l'échantillon.

Elément chimique	% calculé	% expérimentale
Zn	27,12	28,0666
Fe	46,32	50,8666
O	26,54	20,0333

Fig.6: La topographie ainsi que la rugosité de surface des films préparés à partir d'une dispersion de poudre de ferrite de zinc dans l'isopropanol, ont été étudiée par Microscopie à Force Atomique (AFM, Veeco Dimension Icon). L'analyse de l'échantillon a été effectuée en mode tapping. L'image présentée sur la figure 6.a est une image en hauteur, ce type d'image donne une indication sur la topographie de surface. Elle montre ici que le dépôt est inhomogène en hauteur, puisque nous avons des zones plus sombres que d'autres. De plus les estimations de la rugosité RMS (Root Mean Square) dérivée des images AFM de ce film, indiquent une valeur RMS inhomogène et relativement élevée d'environ 100 nm. Cette inhomogénéité est liée très probablement au processus d'élaboration du film mince qui nécessite encore des optimisations. L'image 6.b qui lui est associée, représente le déphasage entre l'aller et le retour de la pointe, elle donne des renseignements sur les hétérogénéités topographiques. L'analyse de cette image indique que notre dépôt est homogène en composition. D'autre part le microscope à force atomique a confirmé que les particules obtenues ont une taille submicronique, par contre la distribution des particules est non uniforme avec des diamètres de particules compris entre 150 et 300 nm.

25

Revendications :

1. Procédé d'élaboration de poudre de ferrite de zinc, à partir de réactifs non standards, par synthèse en milieu sel fondu comprenant les étapes suivantes :
 - 5
 - Le mélange de l'oxyde de fer et le carbonate de manganèse sous forme de poudre avec un rapport molaire $n = \frac{\text{oxyde de fer}}{\text{oxyde de zinc}} = 1,5$
 - Un premier broyage des matières premières, en phase aqueuse, durant deux heures et demie à l'aide d'un broyeur à billes en agate, de manière à avoir un mélange présentant un degré d'homogénéité élevé.
 - 10
 - Un premier séchage à l'étuve pour éliminer le solvant.
 - Le mélange pulvérulent a été mélangé à NaCl avec un rapport massique $r = \frac{m(\text{réactifs})}{m_{\text{NaCl}}} = 1$, 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.
 - 15
 - 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.
 - 20
 - Un deuxième séchage de la poudre lavée afin d'éliminer l'eau de lavage.
2. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de zinc selon la revendications 1, **caractérisé en ce que** le mélange des réactifs est de formule $\text{Zn}_{0,96}\text{O} + \text{Fe}_{1,61}\text{O}_3$.
- 25
 3. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de zinc selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'opération de broyage soit en phase humide en présence d'éthanol, d'isopropanol ou d'acétone.
 4. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de zinc selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** Le broyage humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage céramique, typiquement des billes en agate.
 - 30

5. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de zinc selon les revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température de calcination est égale à 900°C.

5

6. Procédé de synthèse de poudre de ferrite de manganèse selon les revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la durée de calcination est égale à deux heures.

10

15

20

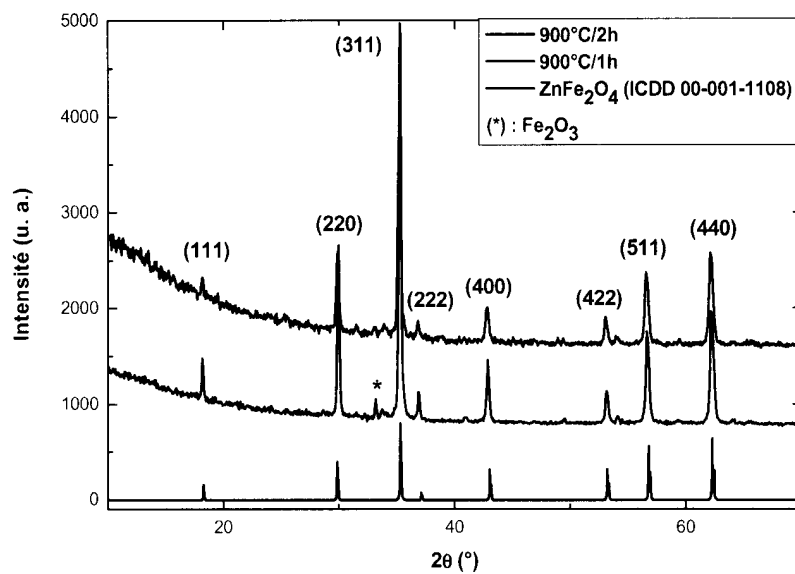
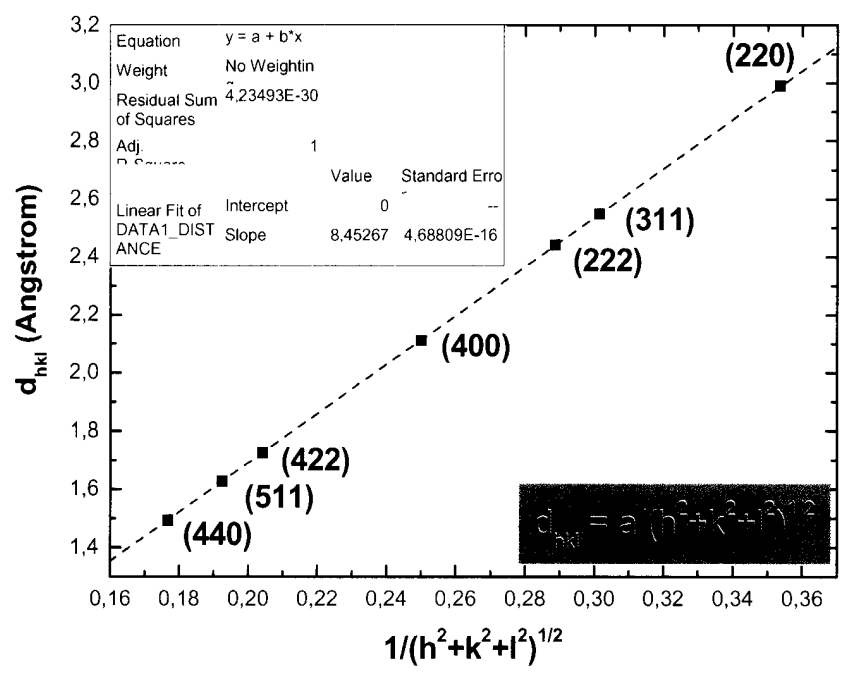


Fig 1. Diffractogrammes X du ferrite de zinc synthétisé à partir de réactifs non standards



5

Fig 2. Distance interréticulaire d_{hkl} en fonction $(h^2+k^2+l^2)^{-1/2}$ des raies de diffraction de $ZnFe_2O_4$.

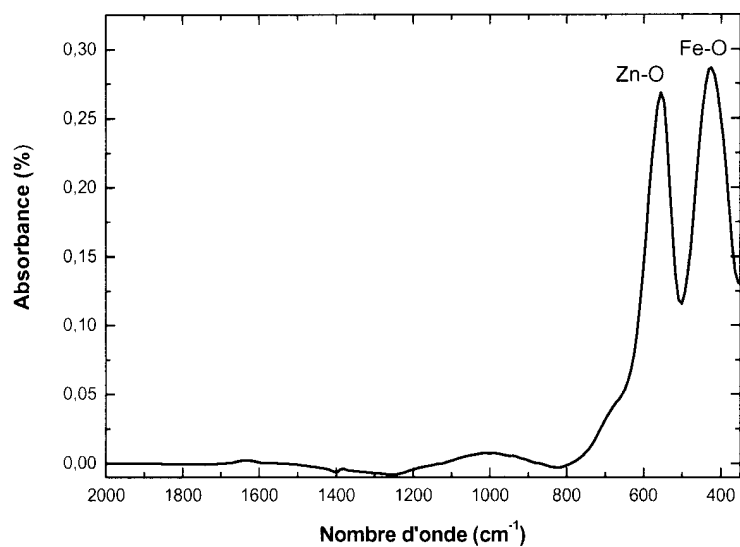


Fig 3. Spectre IRTF du ferrite de zinc synthétisé à partir des réactifs non standards.

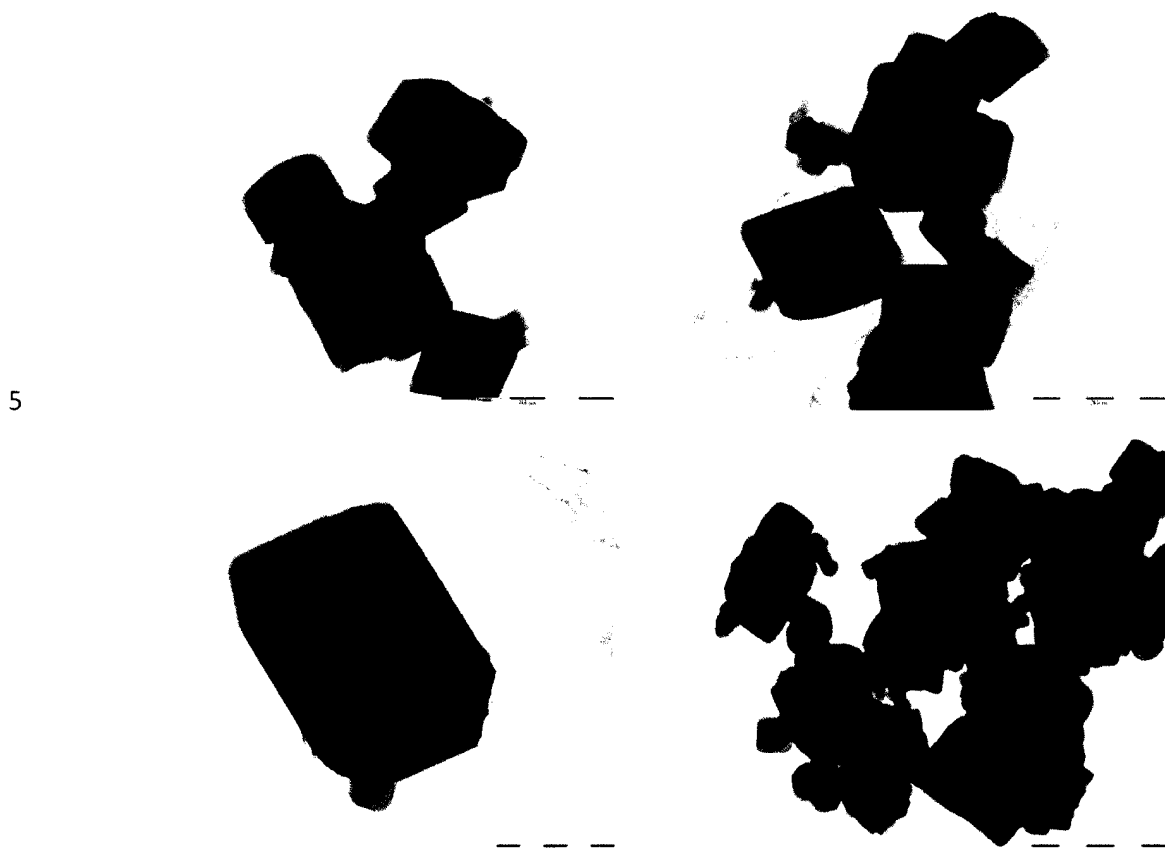


Fig4. Images MET à faible grossissement de particules de ferrite de zinc synthétisées à partir de réactifs non standards.

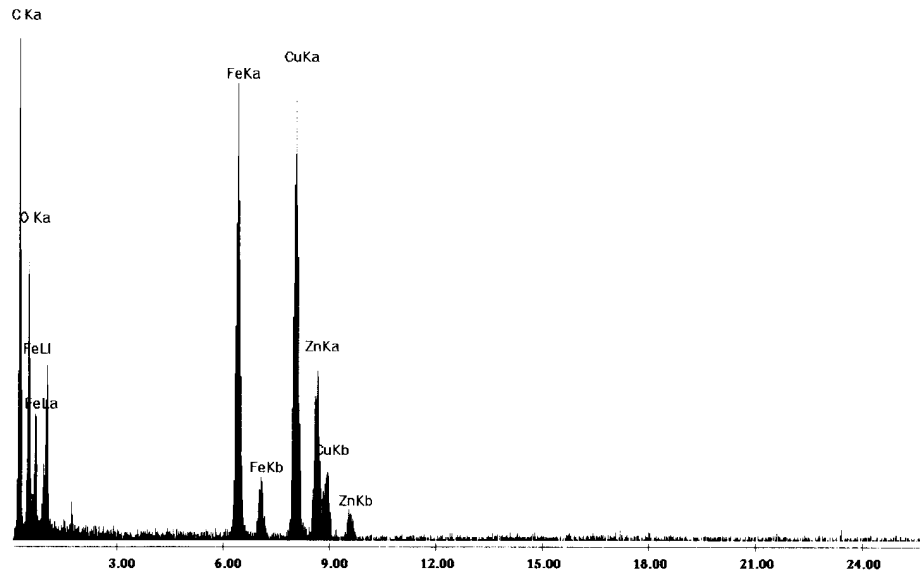


Fig5. Spectre EDX de particules de ferrite de nickel synthétisées à partir deréactifs non standards.

5

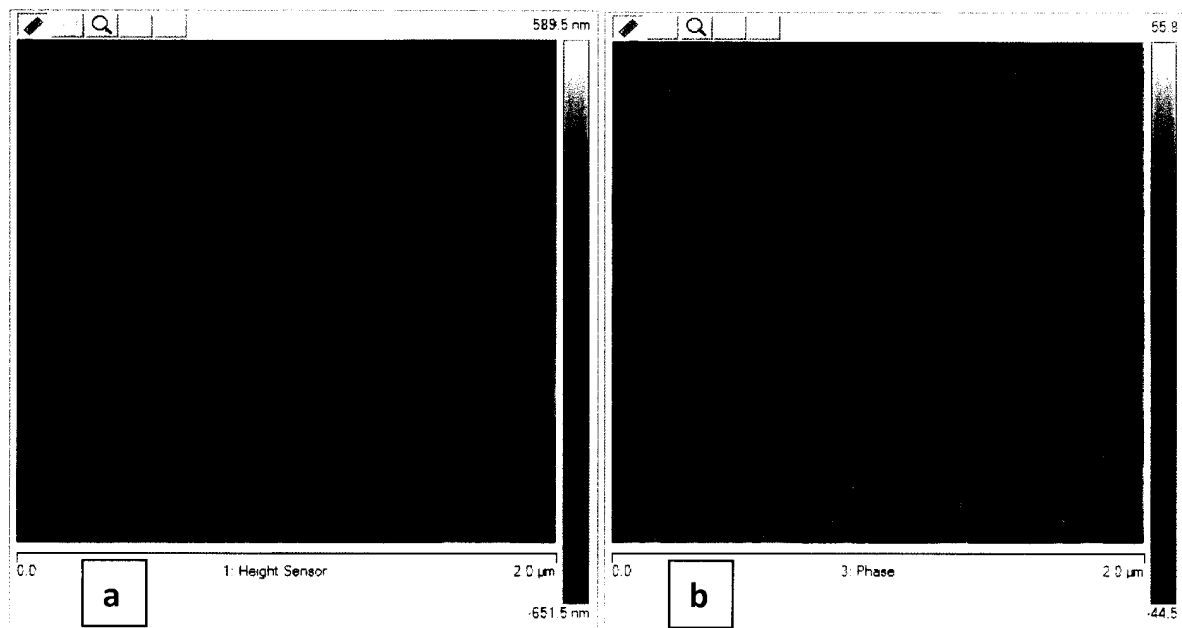


Fig 6. Images AFM du film de ferrite de zinc (a) en hauteur (b) du déphasage.