

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 40291 A1

(51) Cl. internationale :
H01F 1/34; C04B 35/26

(43) Date de publication :
31.01.2019

(21) N° Dépôt :
40291

(22) Date de Dépôt :
05.05.2017

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

(72) Inventeur(s) :
HAMEDOUN MOHAMMED ; BENYOUSSEF ABDELILAH ; MOUNKACHI OMAR ; ABRAIME BRAHIM

(74) Mandataire :
AMMANI ABDELHAQ

(54) Titre : **Aimant à base de nanoparticules de ferrite spinelle**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la fabrication d'un matériau composite à base de ferrite spinelle et hexaferrites ayant une valeur BHmax avoisinant celle obtenue par les terres rares. Des matériaux à bases de Ferrite $A_{1-x}Fe_2+xO_4$ et composites de ferrite-hexaferrites $(A_{1-x}Fe_2+xO_4 + y\%BFe_{12}O_{19})$ avec 1

Aimant à base de nanoparticules de ferrite spinelle**5 Abrégé:**

La présente invention concerne la fabrication d'un matériau composite à base de ferrite spinelle et hexaferrites ayant une valeur BH_{\max} avoisinant celle obtenue par les terres rares. Des matériaux à bases de Ferrite $A_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ et composites de ferrite-hexaferrites ($A_{1-x}Fe_{2+x}O_4 + y\%BFe_{12}O_{19}$ avec $1 < x < 0$ et $1 < y < 0$) ont été synthétisés par la réaction à l'état
10 solide, en utilisant les matières premières de carbonate de cobalt, carbonate de strontium et Fe_2O_3 comme précurseurs de départ.

Aimant à base de nanoparticules de ferrite spinelle

5 **Domaine de l'invention :**

La présente invention concerne le domaine des aimants permanents. Elle concerne en particulier la fabrication d'un matériau composite à base de ferrite spinelle et hexaferrites ayant une valeur BH_{\max} avoisinant celle obtenue par les terres rares.

10 **Etat de l'art**

La fabrication d'un matériau magnétique dur à base de ferrites a été un sujet très intéressant pour la recherche et l'application pendant de nombreuses décennies, en raison de ses propriétés uniques, telles que la température élevée de Curie, l'aimantation à saturation relativement élevée, l'anisotropie magnétique et la bonne stabilité chimique. Récemment, des études ont montrés qu'on peut fabriquer un matériau ferromagnétique dur à base de ferrites avec une forte coercitivité et une grande rémanence sous forme de couches minces et nanopoudres. Les matériaux ferromagnétique durs à base de ferrite spinelle possèdent un potentiel significatif dans de nombreuses applications comprenant l'enregistrement magnétique, l'enregistrement magnéto-optique et les dispositifs de système électromécanique.

20 Pour le cas des ferrites hexagonales de type M (ferrite de Strontium et ferrite de Baryum), ont une place spéciale entre les aimants permanents vue leur cout et leurs propriétés magnétiques raisonnables. Ils présentent un grand produit d'énergie $(BH)_{\max}$ (une caractéristique très demandés dans le domaine des aimants permanents). Des études antérieures sur le comportement du $(BH)_{\max}$ ont principalement porté sur les systèmes métalliques, en particulier dans les composites à base de Nd-Fe-B et de Sm-Co à haute $(BH)_{\max}$ et les hexa ferrites. Mais le coût de préparation est assez élevé et la résistance à la corrosion est médiocre.

25 En revanche, les matériaux et nanomatériaux constitués de ferrite spinelle magnétique dur peuvent surmonter ces inconvénients dans une certaine mesure et sont donc considérés comme des matériaux magnétiques permanents avancés et prometteurs. Ceci est dû au faible

coût de la synthèse et à la forte résistance à la corrosion du système de ferrite. Ainsi, une amélioration du $(BH)_{\max}$ dans les ferrites spinelle aura des conséquences considérables. Il semble que les tentatives antérieures n'ont pas réussi à obtenir un $(BH)_{\max}$ intéressant dans les ferrites spinelles. Le ferrite spinelle à base de cobalt est considéré comme l'un des matériaux les plus importants dans la famille des spinelles pour les application des aimants permanents, en raison de ses propriétés intéressantes telles qu'une un champs coercitive forte et un moment de saturation intéressant, ces propriétés intrinsèques influencent sur ses propriétés magnétiques totale, en particulier le produit énergétique maximal $(BH)_{\max}$, qui est la caractéristique principale des aimants permanents.

10 Les documents: [1] R. Skomski and J. M. D. Coey, "Magnetic anisotropy — How much is enough for a permanent magnet," *Scr. Mater.*, vol. 112, no. September, pp. 3–8, 2016, [2] A. Poorbafrani, H. Salamati, and P. Kameli, "Exchange spring behavior in $\text{Co}_0.6\text{Zn}_0.4\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{10.5}\text{O}_{16.75}$ nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 1603–1608, 2015, Et [3] A.Xia, S.Ren, J.Lin, Y.Ma, C. Xu, J.Li, C.Jin, X. Liu, « Magnetic properties of sintered $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{eCoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites with exchange coupling » Journal of Alloys and Compounds 653 (2015) 108-116, présentent des solutions dans le même domaine mais le $(BH)_{\max}$ trouvé jusqu'à aujourd'hui reste faible. L'objectif de la présente invention est de développer un matériau à base de ferrite spinelle de Cobalt avec un $(BH)_{\max}$ avoisinant celle obtenue par les terres rares, par la fabrication d'un aimant à base de ferrites spinelle (simple et/ou dopé) seuls ou mélanger avec des hexa ferrites (simple et dopé).

Description de l'invention :

Dans notre brevet nous avons réussi à obtenir un aimant avec une boucle d'hystérésis dans une seul phase (spinelle) caractéristique d'un système à $(BH)_{\max}$ élevé . Dans ce brevet on a montré aussi qu'il est possible de remplacer quelques types des aimants à base des terres rares et des hexaferrites par des aimants à base des ferrites et nanoferrites spinelles on s'approche de leurs propriétés. Ces propriétés peuvent être achevées en ajoutant des petites quantités de terres rares et/ou de métaux de transition (Par le dopage de l'élément A et/ou de Fe dans la matrice $\text{A}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ par des éléments magnétique comme Nd ou non magnétique comme Sn avec une concentration supérieur à 1%). Aussi, on peut améliorer de plus de ces propriétés par la fabrication d'un composite Hard/Soft des hexaferrites avec les ferrites spinelles avec et

sans substitution des deux matrices qui interagissent entre eux. Les techniques d'élaboration des aimants reposent sur l'amélioration des propriétés magnétiques telles que le champ coercitif, le moment de saturation, l'anisotropie magnétique et autre, associée à la division d'un matériau en grains à l'échelle nanométrique et micrométrique, on fabrique le précurseur de base (la ferrite spinelle) de l'aimant par voie sec (technique de broyages mécanique, phase solide...) ou par des techniques de chimie douce (sol gel, coprecipitation, Microémulsion, décomposition thermique ...).

- Cas de la phase solide (cas composite) :

Les matériaux à bases de Ferrite $A_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ et composites de ferrite-hexa ferrites ($A_{1-x}Fe_{2+x}O_4 + y\%BFe_{12}O_{19}$ avec $1 < x < 0$ et $1 < y < 0$) ont été synthétisés par la réaction à l'état solide, en utilisant les matières premières de carbonate de cobalt, carbonate de strontium et Fe_2O_3 comme précurseurs de départ. La première étape de réaction consiste à synthétiser la matrice pure de ferrite spinelle et hexaferrites en utilisant la réaction à l'état solide. Des proportions stœchiométriques des précurseurs de carbonate de cobalt, et Fe_2O_3 pour le cas de ferrites spinelle et carbonate de strontium et Fe_2O_3 pour le cas de hexaferrite ont été mélangés et broyés pendant une heure séparément, traités en premier temps à une température de 800°C pendant 2 heures et en deuxième temps à une température de 1200°C pendant 2 heures avec un broyage intermédiaire d'une heure. La deuxième étape consiste à élaborer le composite en ajoutant des proportions, déjà citées, d'hexaferrites. La matrice de ferrite déjà préparée a été mélangée avec une quantité hexaferrites, broyée pendant 10 min et enfin traitée à une température de 1200°C pendant 2 heures.

- Cas de sol gel cas (ferrites spinelle) :

Les matériaux à bases de Ferrite $A_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ a été préparé par la méthode sol gel (voie Pèchini), les précurseurs utilisés pour cette synthèse sont les nitrates de fer III $Fe(NO_3)_3$, les nitrates de cobalt $Co(NO_3)_3$ qui ont été pesée en respectant la stœchiométrie de la réaction, le solvant utilisé est l'éthanol et l'acide citrique comme agent de stabilisation.

La synthèse a été effectuée de la façon suivante :

- Solubilisation des précurseurs dans 30 ml de l'éthanol sous agitation magnétique
- Préparation d'une solution en solubilisant l'acide citrique dans 60 ml de l'éthanol

- Le mélange des deux solutions est placé dans l'ultrason à une température de 60°C pendant 1h
- le mélange a été laissé reposer (le temps de repos) pendant 2h, la viscosité du mélange augmente ce qui signifie l'apparition d'un gel provenant de la réaction de l'estérification.
- L'obtention de la poudre est réalisée par évaporation de l'éthanol et l'eau (produit de la réaction d'estérification), puis la poudre est calcinée à une température de 700C pendant 5h.

10 - Cas de co-précipitation (cas ferrites spinelle):

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des nano-poudre à base de $A_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ par la réaction de Co-Précipitation sont des chlorures de fer III ($FeCl_3$) et des chlorures de cobalt ($CoCl_2$), avec l'hydroxyde de sodium NaOH comme agent responsable de la Co-précipitation.

- 15 Les masses des précurseurs calculés en respectant la stoechiométrie sont solubilisés dans un volume de 30ml d'eau distillée, ensuite les solutions de sels métalliques divalents et trivalents sont mélangés et chauffé dans un montage a reflux à une température de 60°C pendant 30min sous agitation magnétique.

- 20 La solution de base (NaOH) est ajoutée gouttes à gouttes dans un ballon contenant la solution des chlorure de fer et de cobalt (en mesurant le pH), à pH égale à 11 on arrête l'ajout de la base, le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 heures à une température de 100°C.

Le produit final est centrifugé, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 7, le produit récupéré est alors séchée à l'étuve pendant une nuit.

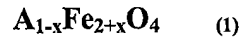
- 25 La poudre obtenu est broyée et analysée par thermogravimétrie pour déterminer la température de calcination. Le produit est finalement calciné à une température de 700°C pendant 5h.

- 30 Les différentes étapes du procédé de fabrication des aimants à base de ferrites et nano-ferrites sont :

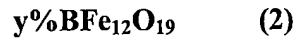
Calcination → Broyage → Pressage (sous ou sans champ magnétique) → Frittage → Usinage.

Ledit aimant à base de ferrites et nano-ferrites comprend :

- une phase spinelle de formule :



- et une phase hexa ferrite de formule :



5 dans lesquelles: A et/ou B représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué par un métal de transition et/ou une terre rare avec $1 < x < 0$ et $1 < y < 0$, de manière à fournir un aimant à bas coût.

Résultats et discussions

10 La figure 1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X de l'aimant fabriqué à partir de la ferrite de cobalt préparée en utilisant la méthode de sol gel. Tous les pics de diffraction correspondent à l'espace de groupe non. 22-1086. L'apparition des pics (2 2 0), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0) indique que l'aimant cristallise avec la structure spinelle cubique et aucune impureté ni aucune phase secondaire n'est détectée. La figure 2 montre la
15 caractérisation microstructurale par la microscopie électronique à balayage de la l'aimant fabriqué à partir de la ferrite de cobalt (préparée en utilisant la méthode sol-gel). On peut voir que les grains qui constituents l'aimant ont une morphologie sphérique avec une distribution de taille qui varie entre 100 nm et 1000 nm.

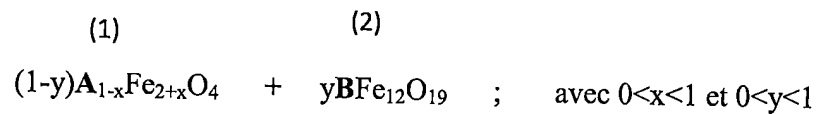
Nous traçons dans les figures 3, 4 et 5 le produit énergétique (BH) à température ambiante
20 en fonction du champ magnétique (H) pour l'aimant fabriqué à partir de la ferrite de cobalt par deux techniques (sol-gel et co-précipitation). Les valeurs maximales des produits énergétiques sont équivalentes au sommet des courbes du produit énergétique par rapport au champ coercitif pour chaque aimant.

Comme on peut le voir dans les figures 3,4 et 5, la meilleure valeur est obtenue dans le cas
25 d'un aimant fabriqué à partir de la ferrite de cobalt sans dopage par la technique sol-gel et co-précipitation ((BH) max = 0,43 MGOe à température ambiante) et cobalt dopé par Gd avec la technique de co-précipitation ((BH) max = 2,72 MGOe à basse température).

La figure 6 montre le produit énergétique (BH) à température ambiante calculer en fonction du champ magnétique pour le cas du composite fabriqué par la technique de phase solide (A est le cobalt, B est le strontium) avec $y=0.04$. Le (BH) max est de l'ordre de 0,68 MGOe.

Revendications :

- 1- Matériau composite pour la fabrication d'aimants permanents ayant une valeur BH_{max} avoisinant celle obtenue par les terres rares **caractérisés en ce que** ledit matériau composite est à base de ferrite spinelle (1) et hexaferrite (2) et en ce que sa formule générale est :



Et dans laquelle A et B sont des matériaux de dopage.

- 2- Matériau composite pour la fabrication d'aimants permanents selon la revendication 1 **caractérisés en ce que** les matériaux de dopage A et B sont choisis parmi des métaux de transition et/ou des terres rares.
- 3- Matériau composite pour la fabrication d'aimants permanents selon les revendications 1 et 2 **caractérisés en ce que** le matériau de dopage B peut être substitué totalement ou en partie par un métal de transition et/ou une terre rare.

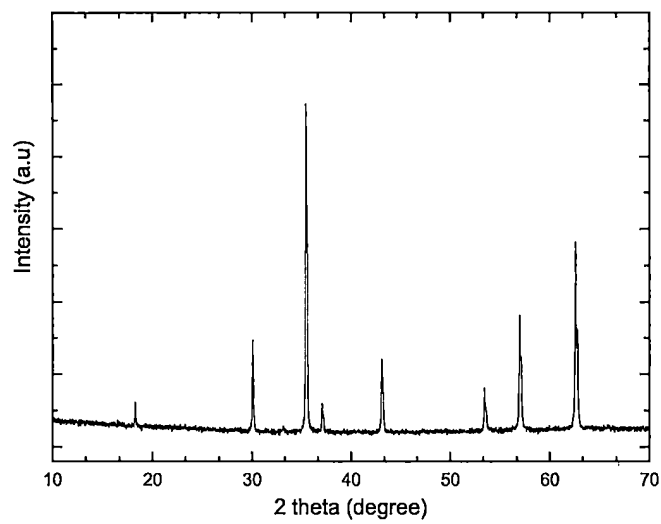


Fig. 1

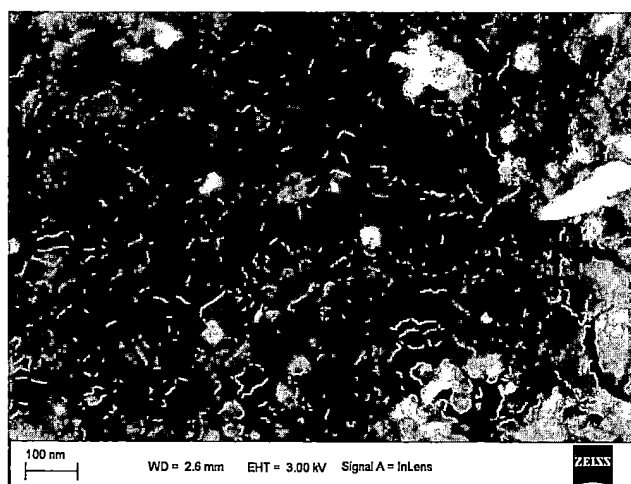


Fig.2

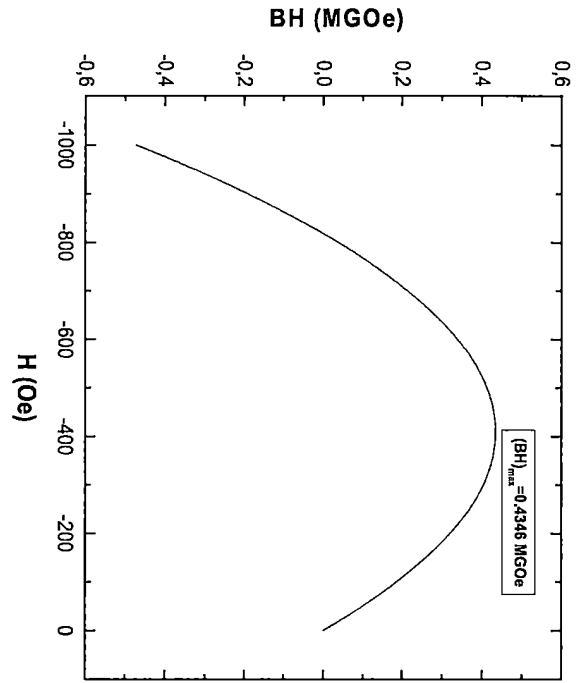
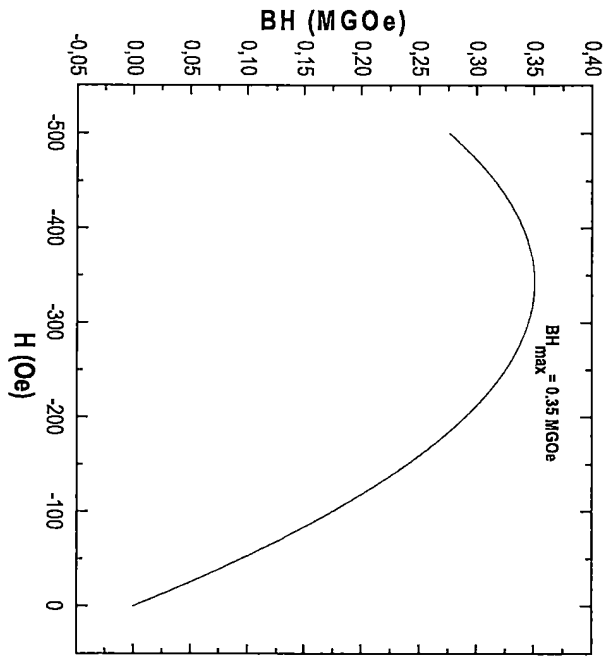


Fig. 3

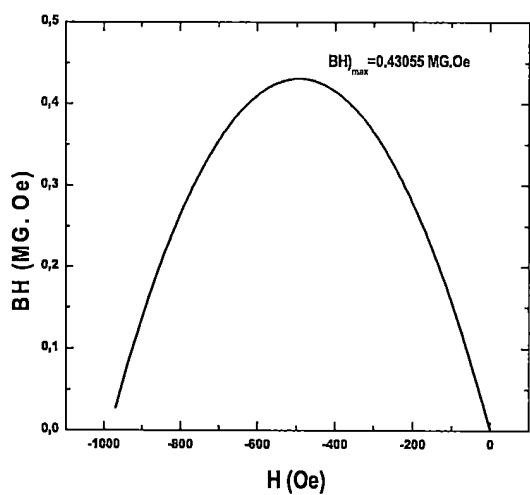


Fig. 5a

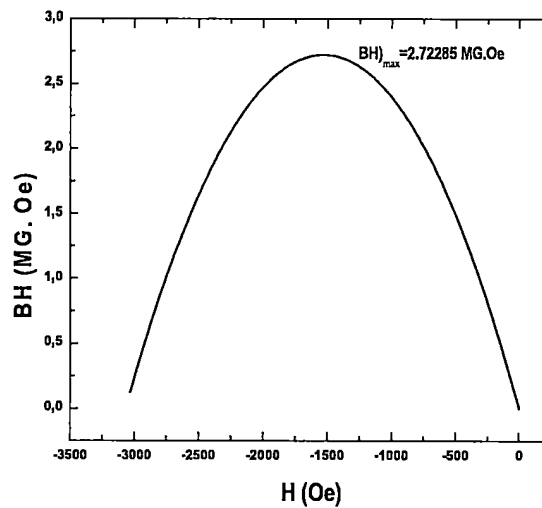


Fig. 5b

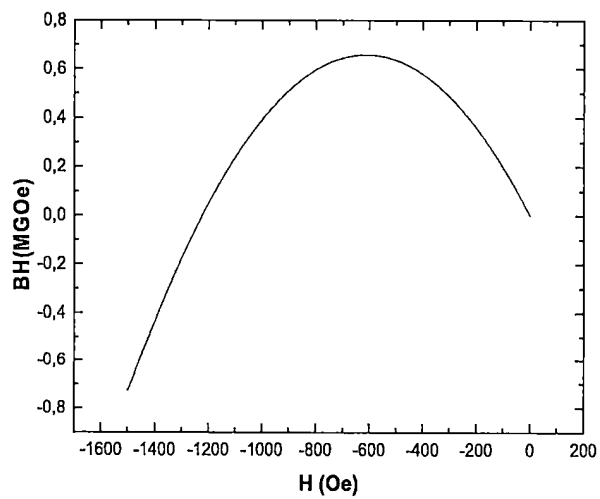


Fig. 6



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 40291	Date de dépôt : 05/05/2017
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : Aimant à base de nanoparticules de ferrite spinelle	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<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	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant 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	Date d'établissement du rapport : 11/12/2017
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



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
6 Pages
- Revendications
3
- Planches de dessin
3 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C04B35/26, H01F1/34

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	US2015024238 A1, SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD, 2015-01-22	1-3
X	KR20120086172 A, EMW CO LTD, 2012-08-02	1-3

***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 quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-3	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-3	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-3 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 : US2015024238 A1

D2 : KR20120086172 A

1. Nouveauté (N) & Activité inventive (AI) :

Le document D1 divulgue un matériau composite à base de ferrite spinelle et hexaferrite, le document D1 divulgue aussi que la ferrite spinelle est de la formule $MeFe_2O_4$ où Me est au moins un métal de transition choisi parmi Mn, Zn, Co et Ni, et l'hexaferrite a une formule $AFe_{12}O_{19}$ où A est Ba, Sr, Ca et Pb.

Le document D2 divulgue un matériau composite à base de ferrite spinelle et hexaferrite.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 2-3 manque aussi de nouveauté à l'égard du document D1 vu que les matériaux de dopage (métaux de transition, terres rares) sont connus de l'état de l'art et ne constituent pas une caractéristique technique supplémentaire qui peut conférer un caractère de nouveauté aux revendications 2-3.

Aussi, l'objet des revendications 1-3 n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.