

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 36868 B1** (51) Cl. internationale : **C01G 45/00; H01F 1/00**
(43) Date de publication : **31.05.2016**

(21) N° Dépôt : **36868**
(22) Date de Dépôt : **28.03.2014**
(71) Demandeur(s) : **MASclr (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION & RESEARCH, 303 Business Center Technopolis RabarShore 11000 Rabat-Salé (MA)**
(72) Inventeur(s) : **BENYOUSSEF ABDELILAH ; MOUNKACHI OMAR ; EL MOUSSAOUI HASSAN ; EL MAALAM KHADIJA ; HAMDOUN MOHAMMED**
(74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

(54) Titre : **PROCEDE DE FABRICATION DE NANOCOMPOSITES A BASE DE FERRITES PEROVSKITES ET OXYDES POUR APPLICATION MAGNETOCALORIQUE**
(57) Abrégé : La présente invention concerne un matériau composite à base de pérovskite de d'oxyde représentant d'excellentes propriétés magnétocaloriques par rapport à la matrice de pérovskite pure, ce matériau est destiné plus particulièrement à la fabrication d'éléments de réfrigération magnétique. La formule générale de ce matériau composite est $Y-SrXNd_{1-x}MnO_3$ dans laquelle Y est un oxyde métallique.

Abrégé :

La présente invention concerne un matériau composite à base de pérovskite de d'oxyde présentant d'excellentes propriétés magnétocaloriques par rapport à la matrice de pérovskite pure, ce matériau est destiné plus particulièrement à la fabrication d'éléments de réfrigération magnétique.

La formule générale de ce matériau composite est $Y-Sr_xNd_{1-x}MnO_3$ dans laquelle Y est un oxyde métallique.

Procédé de fabrication de Nanocomposites à base de ferrites, pérovskites et oxydes pour application magnéto-calorique

7000
2015

Domaine de l'invention:

La présente invention concerne un matériau composite à base de pérovskite et d'oxyde présentant d'excellentes propriétés magnéto-caloriques par rapport à la matrice de pérovskite pure, ce matériau est destiné plus particulièrement à la fabrication d'éléments de réfrigération magnétique.

Art antérieur:

La production de froid est un procédé indispensable à bien des applications développées par l'homme. Ce besoin est en constante évolution et représente aujourd'hui une part très importante de la consommation d'électricité mondiale. Par exemple, l'énergie utilisée pour l'air conditionné et la conservation des aliments s'élève à plus de 25 % de la consommation électrique moyenne d'un ménage américain. Ceci s'explique en partie, par la faible efficacité des techniques de réfrigération conventionnelles basées sur la compression et la détente d'un gaz.

L'utilisation des techniques classiques de production du froid pose également un problème environnemental. En effet, jusqu'en 1930, des fluides frigorigènes très nocifs ont été utilisés, tant pour l'homme que pour l'environnement, tels que l'ammoniac, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone ou le chlorure de méthyle. Ceux-ci furent ensuite remplacés par les chlorofluorocarbures, eux mêmes interdits dans les années 2000 du fait de leur contribution à l'effet de serre et à l'endommagement de la couche d'ozone. Ce problème reste posé aujourd'hui puisque les hydro-chlorofluorocarbures utilisés continuent, dans de moindres proportions, à avoir les mêmes effets néfastes que les précédents.

Il y a donc un double avantage, énergétique et environnemental, à développer de nouvelles techniques de production du froid permettant d'une part, d'éliminer les gaz frigorigènes et d'autre part, d'améliorer le rendement énergétique. Ces problématiques alimentent bon nombre d'axes de recherche qui se sont orientés vers des systèmes de réfrigération substitutifs des techniques conventionnelles. On peut entre autres citer la réfrigération thermo-acoustique, thermoélectrique ou encore magnétique. Cette dernière repose sur l'effet magnétocalorique (EMC) de certains matériaux magnétiques, qui consiste en une variation de leur température lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Il suffit ainsi de soumettre ces matériaux à une succession de cycles d'aimantation et de désaimantation pour parvenir à une variation de température la plus élargie possible en utilisant un fluide caloporteur (en général c'est de l'eau). L'efficacité d'un tel cycle de réfrigération magnétique surpasse d'environ 30 % celle d'un cycle de réfrigération classique.

Actuellement, le gadolinium Gd, le seul matériau magnétique utilisé dans la plupart des prototypes de refroidissement magnétique, dont la température de transition est au voisinage de l'ambiante 294 K, et dont la variation de l'entropie magnétique (ΔS_M) et du rapport de refroidissement relatif ($RCP = \Delta S_M \times \Delta T_{FWHM}$, avec ΔT_{FWHM} est la largeur à mi-hauteur de la courbe ΔS en fonction de T), mesurés à un champ magnétique de 5 Tesla sont de l'ordre de 10.2 J/Kg.K et 410 J/Kg, respectivement. En dépit de ses performances magnétocaloriques à l'ambiante, ce métal présente des inconvénients multiples dont son oxydation comme les autres terres rares et le fait que la réfrigération est limitée à l'ambiante. De plus, le gadolinium ne peut pas être utilisé dans les systèmes de réfrigération destinés au grand public à cause de son coût très élevé qui peut dépasser les 3500 €/kg.

Cette problématique a poussé les scientifiques à la recherche de nouveaux matériaux moins coûteux et propres avec un effet magnétocalorique très élevé sous des champs magnétiques pas trop élevés tels que les alliages intermétalliques, les pérovskites et doubles pérovskites à base de manganèse et les spinelles.

Le but de cette invention est de résoudre ces problèmes en élaborant un produit alternatif à base de pérovskite et d'un oxyde.

Description de l'invention:

La présente invention a pour objet d'étudier le comportement magnétocalorique d'un composite synthétisé à base d'une matrice de pérovskite (PV) (Sr30%Nd70%MnO3) et d'un oxyde O_x, soit cuivrique (CuO) ou chromique (Cr₂O₃) dont les proportions sont les suivantes :

- 98%PV + 2%O_x
- 95%PV + 5%O_x
- 90%PV + 10%O_x
- 95%ZnNi + 5%O_x
- 90%ZnNi + 10%O_x

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, à la température ambiante en utilisant la radiation K_α-Cu ($\lambda_{Cu} = 1.5407 \text{ \AA}$) dans l'intervalle 2 θ de 10-80° avec un pas de 0.02. , pour déterminer la phase cristalline. Les propriétés magnétiques ont été mesurées en utilisant un dispositif supraconducteur d'interface quantique (SQUID) pour déterminer la température de transition T_c, l'aimantation à saturation M_s et le champ coercitif H_c. Les propriétés magnétocaloriques telles que la variation d'entropie magnétique (ΔS_m) et le rapport de refroidissement relatif (RCP) ont été déterminées à partir des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique pour des différentes températures au voisinage de la température de transition.

Un matériau magnétocalorique est un matériau magnétique qui réagit à la sollicitation d'un champ magnétique extérieur en changeant son niveau d'entropie magnétique. La variation d'entropie ΔS_m a eu lieu autour de la température de transition T_t, correspondant à la température de Curie pour les composés ferromagnétiques. La variation d'entropie produite à une température T sous l'application d'un champ H est obtenue en exploitant les courbes d'aimantations M(T, H) autour de la température de transition T_t selon :

$$\Delta S_m = \int_0^H \left(\frac{\delta M}{\delta T} \right) \cdot dH$$

Cette caractéristique $\Delta S_m(T)$ est quantifiée en deux grandeurs : l'amplitude maximale ΔS_{max} et la largeur à mi-hauteur ΔT_{LMH} . Elle permet également de calculer la capacité de refroidissement du matériau $RCP = \Delta T_{LMH} \cdot \Delta S_{max}$.

Les matériaux composites à base de pérovskite manganites synthétisés dans le cadre de ce brevet permettent d'atteindre des propriétés magnétocaloriques très demandés pour une application dans le domaine de la réfrigération magnétique. Ces matériaux ont été synthétisés par la réaction à l'état solide,

Pour le cas de composite de pérovskite en utilisant les matières premières de SrO, Nd₂O₃, Mn₂O₃, MnO₂, CuO et Cr₂O₃ comme précurseurs de départ avec une pureté supérieure à 99.9%. La première étape de réaction consiste à synthétiser la matrice pure de pérovskite en utilisant la réaction à l'état solide. Des proportions stœchiométriques des précurseurs de SrO, Nd₂O₃, Mn₂O₃ et MnO₂ ont été mélangés et broyés pendant une heure, traités en premier temps à une température de 900°C pendant 8 heures et en deuxième temps à une température de 1200°C pendant 12 heures avec un broyage intermédiaire d'une heure. La deuxième étape consiste à élaborer le composite en ajoutant des proportions, déjà citées, soit d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de chrome. La matrice de pérovskite déjà préparée a été mélangé avec une quantité d'oxyde, broyée pendant 30 min et enfin traitée à une température de 1200°C pendant 2 heures afin d'éviter toute insertion d'oxyde dans la matrice de pérovskite.

Les figures illustrent les résultats d'analyse du comportement des matériaux élaborés dans le cadre de cette invention :

La figure 1 montre les diffractogrammes des rayons X des matériaux PV, PV-2CuO, PV-5CuO et PV-10CuO. Les pics montrent l'existence d'une seule phase correspondant à la structure pérovskite orthorhombique, avec le groupe d'espace Pcmn (62) selon le standard PDF cards #:04-011-8140. Les pics caractéristiques de la phase d'oxyde de cuivre n'apparaissent pas, cela signifie que l'oxyde n'a pas été inséré dans la structure pérovskite pour une fraction inférieure ou égale à 10%.

La figure 2 montre les diffractogrammes des rayons X des matériaux PV, PV-2Cr₂O₃, PV-5Cr₂O₃ et PV-10Cr₂O₃. Les pics montrent l'existence d'une seule phase correspondant à la structure pérovskite orthorhombique, avec le groupe d'espace Pcmn (62) selon le standard PDF cards #:04-011-8140. Les pics caractéristiques de la phase d'oxyde de chrome n'apparaissent pas, cela signifie que l'oxyde n'a pas été inséré dans la structure pérovskite pour une fraction inférieure ou égale à 10%.

La figure 3 présente le comportement de l'aimantation en fonction de la température (allant de 0K à 310K) pour un champ appliqué de 500 Oe des matériaux PV, PV-2CuO, PV-5CuO et PV-10CuO. On remarque que l'aimantation diminue brusquement dans le cas des matériaux composites PV-2CuO, PV-5CuO et PV-10CuO en la comparant avec le cas de la matrice de pérovskite PV. La température de transition T_C diminue avec l'ajout d'oxyde CuO d'une valeur de 10K (T_C de PV= 175 K et T_C de PV-5CuO = 165 K).

La figure 4 présente le comportement de l'aimantation en fonction de la température (allant de 0K à 310K) pour un champ appliqué de 500 Oe des matériaux PV, PV-2Cr₂O₃, PV-5Cr₂O₃ et PV-10Cr₂O₃. La température de transition T_C augmente avec l'ajout d'oxyde Cr₂O₃ d'une valeur de 7K (T_C de PV= 175 K et T_C de PV-2Cr₂O₃ = 183 K).

La figure 5 présente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 6 Tesla) pour une température de 5 K des matériaux PV, PV-2CuO, PV-5CuO et PV-10CuO. On remarque que l'aimantation à saturation du matériau PV-5CuO est légèrement supérieure à celle des autres matériaux PV, PV-2CuO et PV-10CuO, et elle a une valeur de 103 emu/g. Alors l'effet magnétocalorique sera étudié pour cette composition : PV-5CuO.

La figure 6 présente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 6 Tesla) pour une température de 5 K des matériaux PV, PV-2Cr₂O₃, PV-5Cr₂O₃ et PV-10Cr₂O₃. On remarque que l'aimantation à saturation du matériau PV-2Cr₂O₃ est légèrement supérieure à celle des autres matériaux PV, PV-2Cr₂O₃, PV-5Cr₂O₃ et PV-10Cr₂O₃, et elle a une valeur de 91 emu/g. Alors l'effet magnétocalorique sera étudié pour cette composition : PV-2Cr₂O₃.

La figure 7 présente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 5 Tesla) du matériau PV, pour des températures au voisinage de la transition allant de 100 K à 300 K avec différents pas (100 K-pas de 5K-130 K-pas de 2K-280 K-pas de 5K-300 K).

La figure 8 présente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 5 Tesla) du matériau PV-5CuO, pour des températures au voisinage de la transition allant de 119 K à 215 K avec un pas de 3 K.

La figure 9 présente le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 5 Tesla) du matériau PV-2Cr₂O₃, pour des températures au voisinage de la transition allant de 120 K à 249 K avec un pas de 3 K.

La figure 10 présente la variation de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction de la température à différents champ appliqués (entre 1 et 5 Tesla) du matériau PV.

La figure 11 présente la variation de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction de la température à différents champ appliqués (entre 1 et 5 Tesla) du matériau PV-5CuO.

La figure 12 présente la variation de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction de la température à différents champ appliqués (entre 1 et 5 Tesla) du matériau PV-2Cr₂O₃.

La figure 13 présente la variation de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction du champ magnétique (de 1 à 5 Tesla) pour les matériaux PV, PV-5CuO et PV-2Cr₂O₃.

La figure 14 présente la variation de rapport de refroidissement relatif RCP en fonction du champ magnétique (de 1 à 5 Tesla) pour les matériaux PV, PV-5CuO et PV-2Cr₂O₃.

Le Tableau 1 ci-dessous résume les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des composites pérovskite-oxyde obtenus:

Tableau 1 :

Matériau	Tc (K)	Ms (emu/g)	H (Tesla)	ΔSM (J/Kg.K)	RCP (J/Kg)
Sr30%Nd70%MnO3	175	99.6	1	0.60	67.2
			2	1.2	147.7
			3	1.75	237.6
			4	2.30	322
			5	2.82	400.7
Sr30%Nd70%MnO3 + 5% CuO	165	102	1	1.64	37.3
			2	2.91	80.6
			3	3.82	132.3
			4	4.56	181.2
			5	5.14	232
Sr30%Nd70%MnO3 + 2% Cr2O3	183	91.14	1	0.98	40.5
			2	1.75	95.2
			3	2.38	149
			4	2.93	208.7
			5	3.43	272.7

Revendications :

- 1-** Matériau composite à base de pérovskite caractérisé en ce qu'il est à base de $Sr_xNd_{1-x}MnO_3$ et ayant la formule générale $Y-Sr_xNd_{1-x}MnO_3$ dans laquelle **Y** est un oxyde métallique.
- 2-** Matériau composite selon la revendication 1 caractérisés en ce que **Y** est de formule MO ou M_2O_3 dans laquelle **M** est un métal.
- 3-** Matériau composite selon les revendications 1 et 2 caractérisés en ce que **M** est le cuivre (Cu).
- 4-** Matériau composite selon les revendications 1 et 2 caractérisés en ce que **M** est le chrome (Cr)
- 5-** Matériau composite selon les revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la concentration de dopage x est comprise dans l'intervalle $0.01 \leq x \leq 0.99$ et la concentration de **Y** est comprise dans l'intervalle [0.01- 0.99]
- 6-** les matériaux composites selon les revendications 1 à 5 caractérisé en ce que lesdites pérovskites manganites composites ont une entropie magnétique S supérieure à $0.5J/Kg.K$
- 7-** Utilisation matériau composite à base de pérovskite selon les revendications 1 à 6 pour la réfrigération magnétique qui utilisent dans leurs fonctions les propriétés ferromagnétiques.

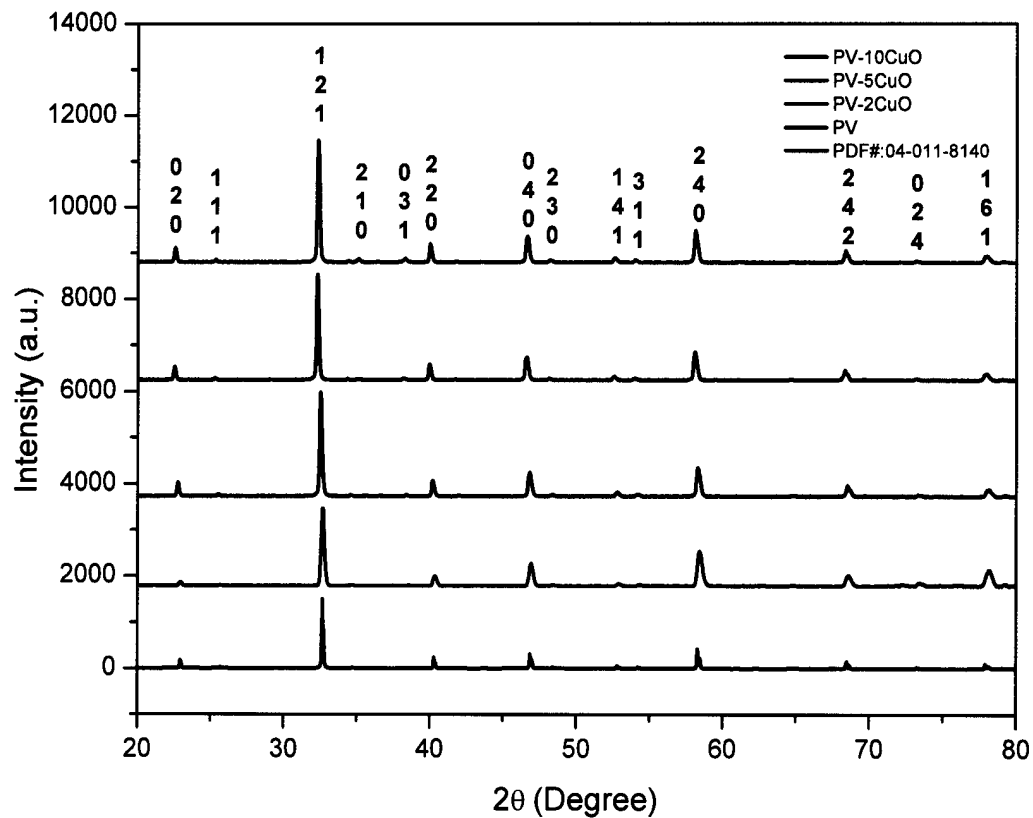


Figure 1

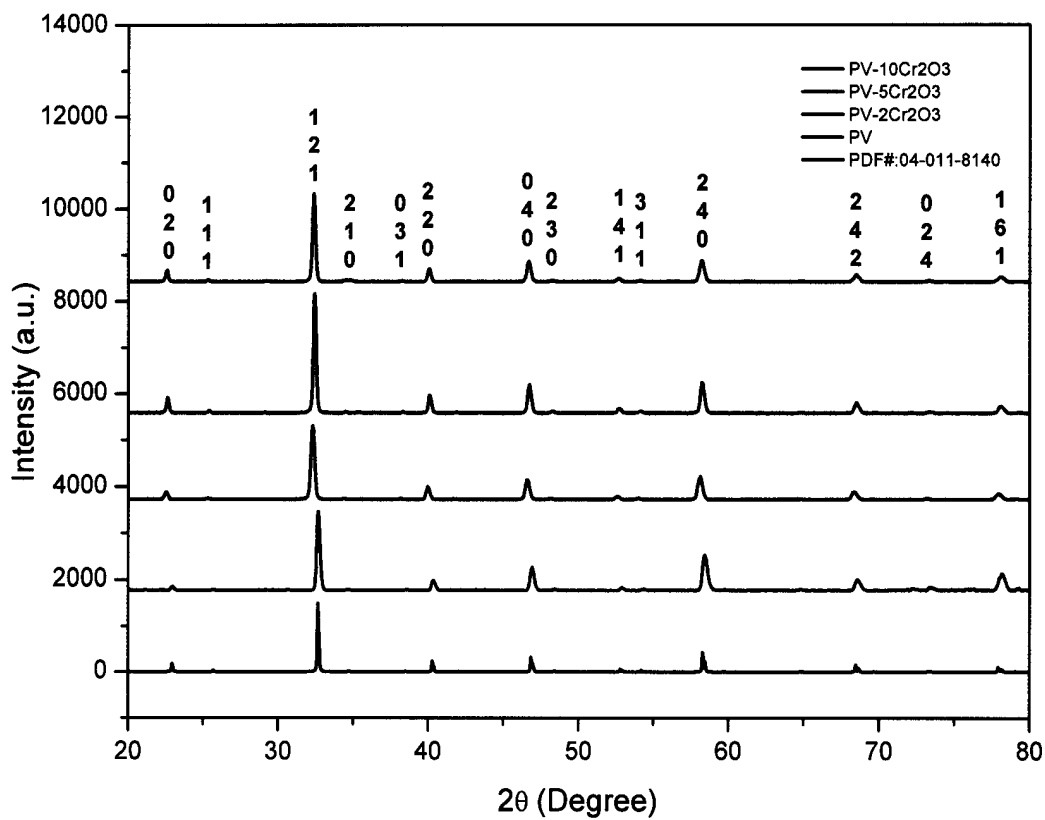


Figure 2

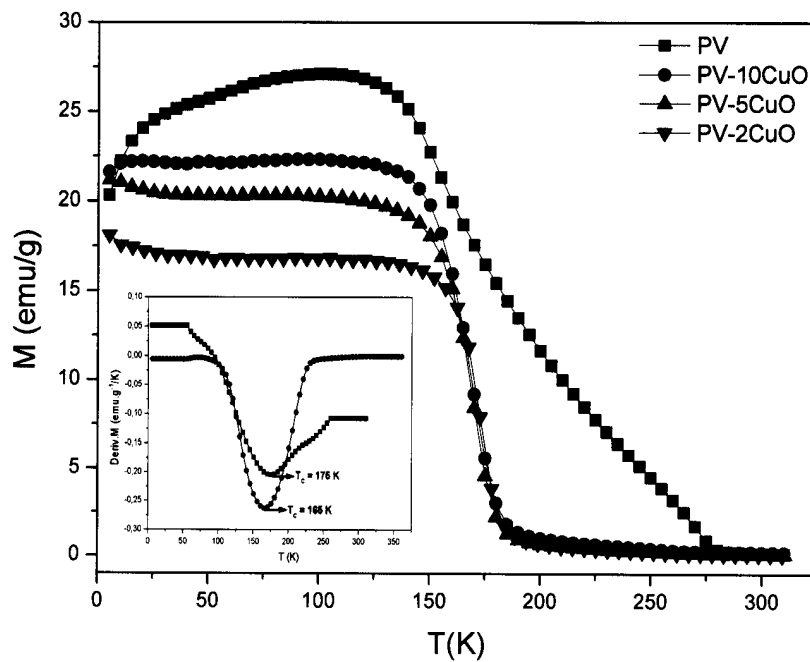


Figure 3

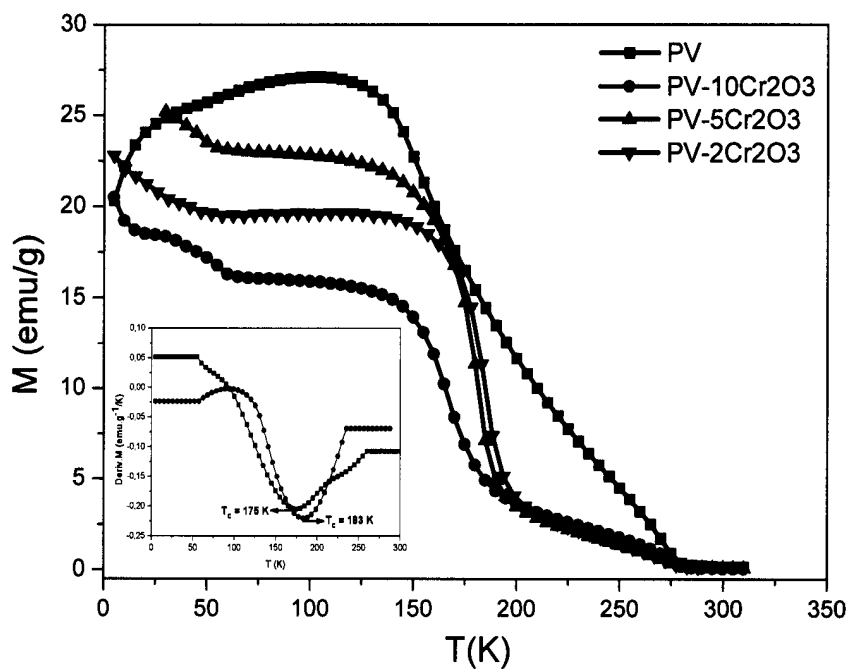


Figure 4

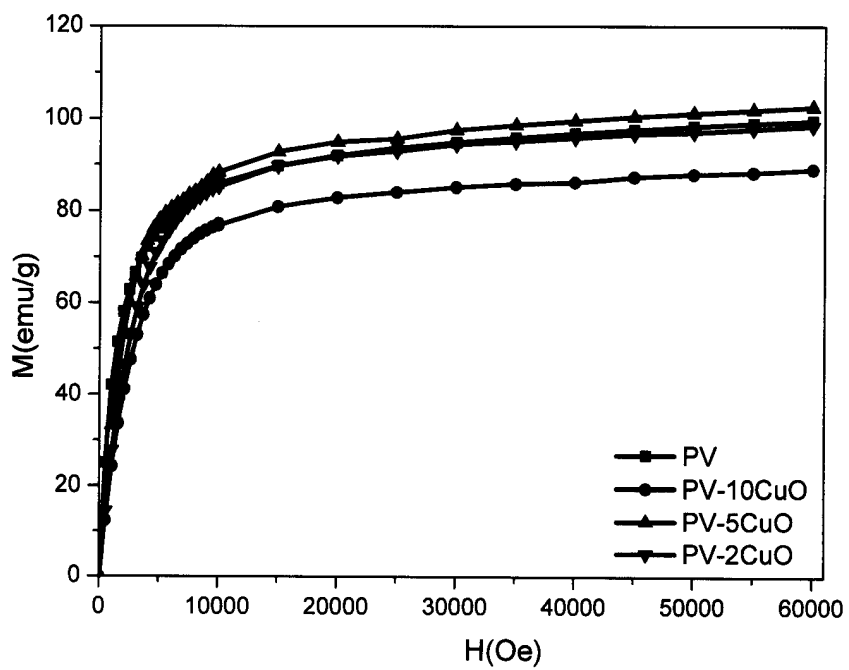


Figure 5

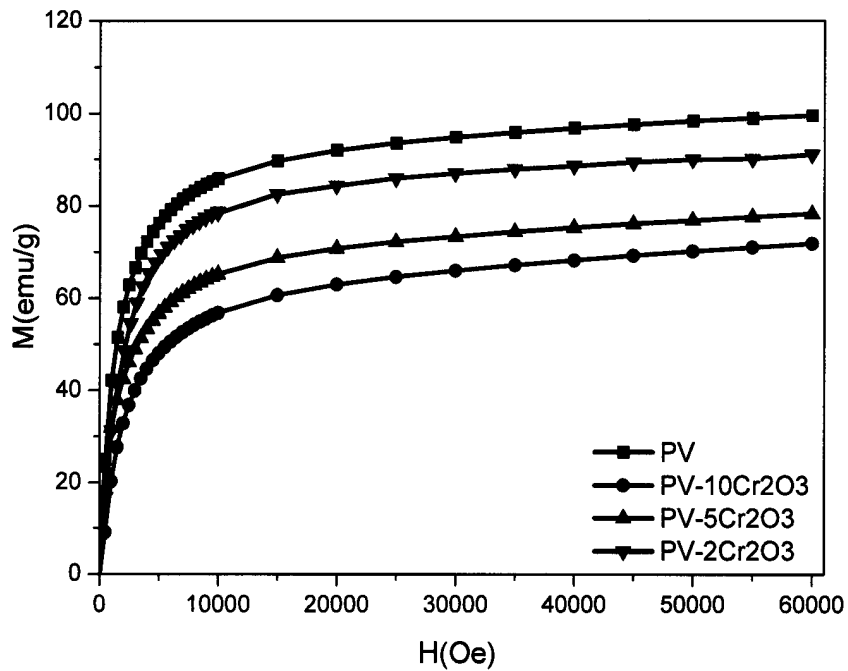


Figure 6

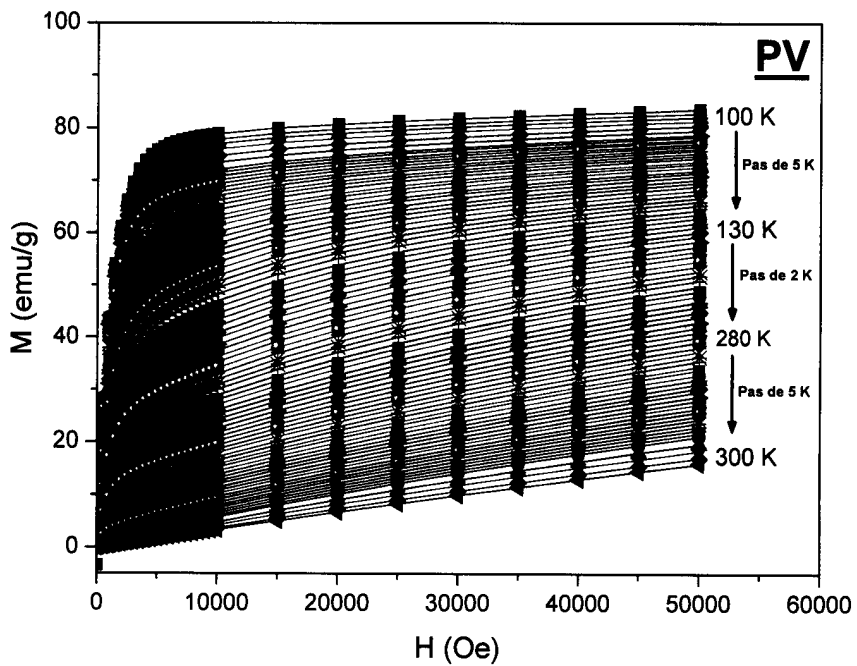


Figure 7

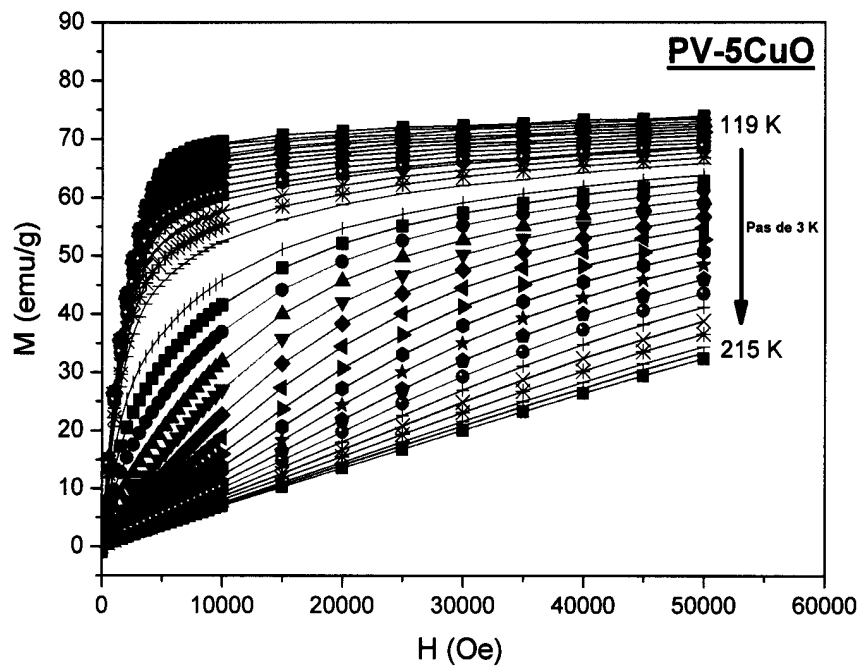


Figure 8

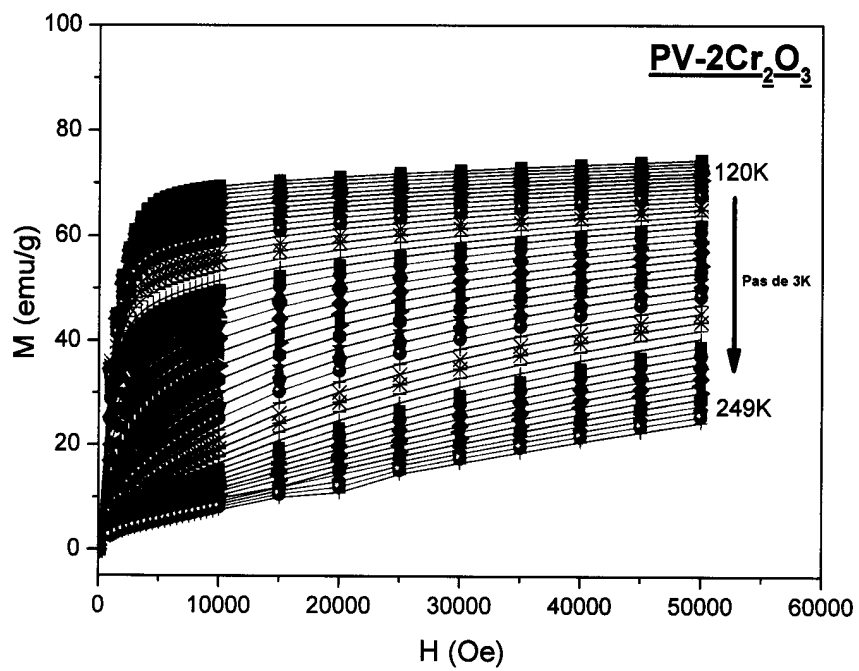


Figure 9

6/8

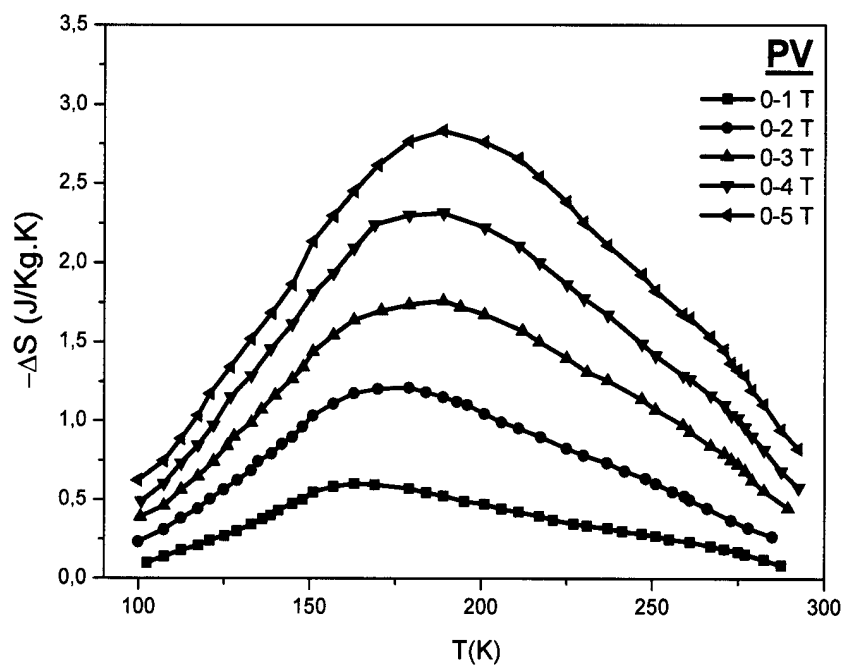


Figure 10

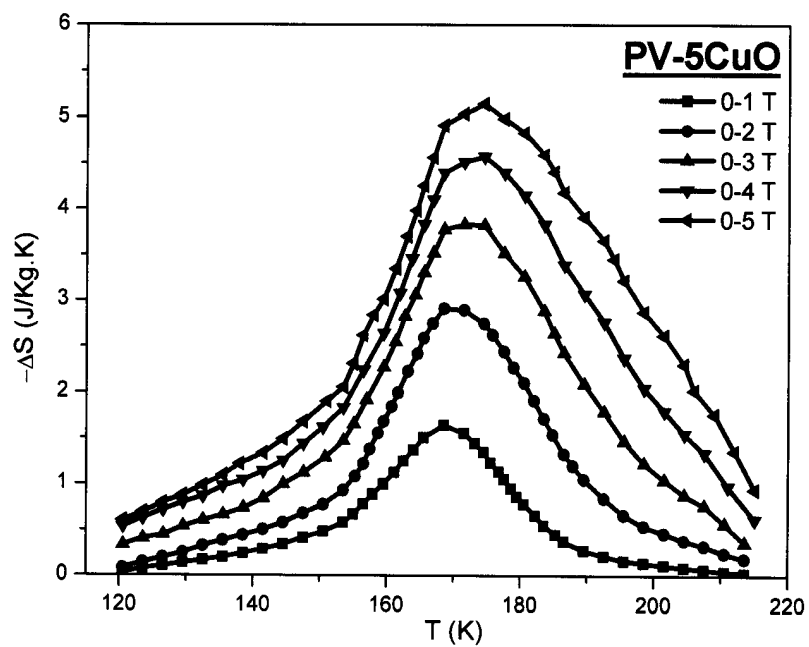


Figure 11

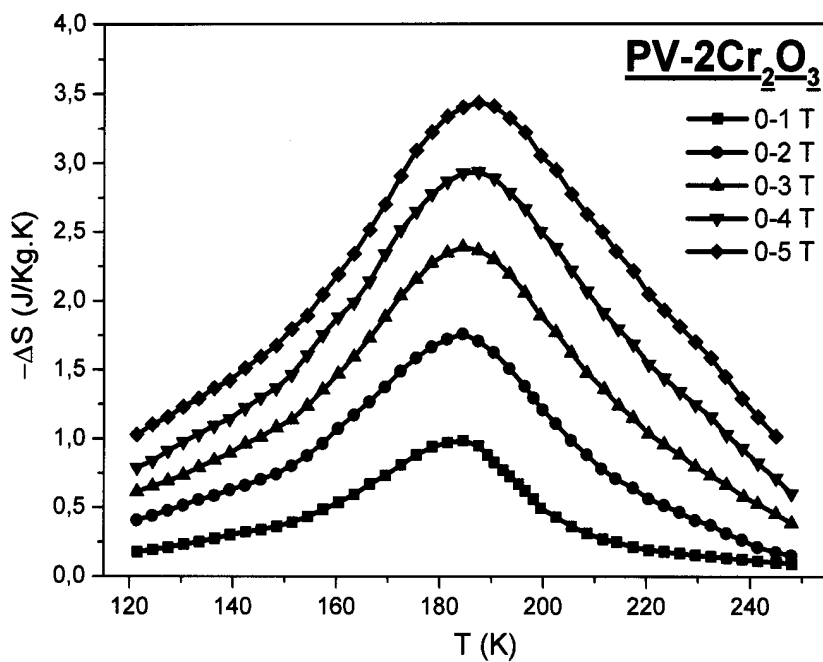


Figure 12

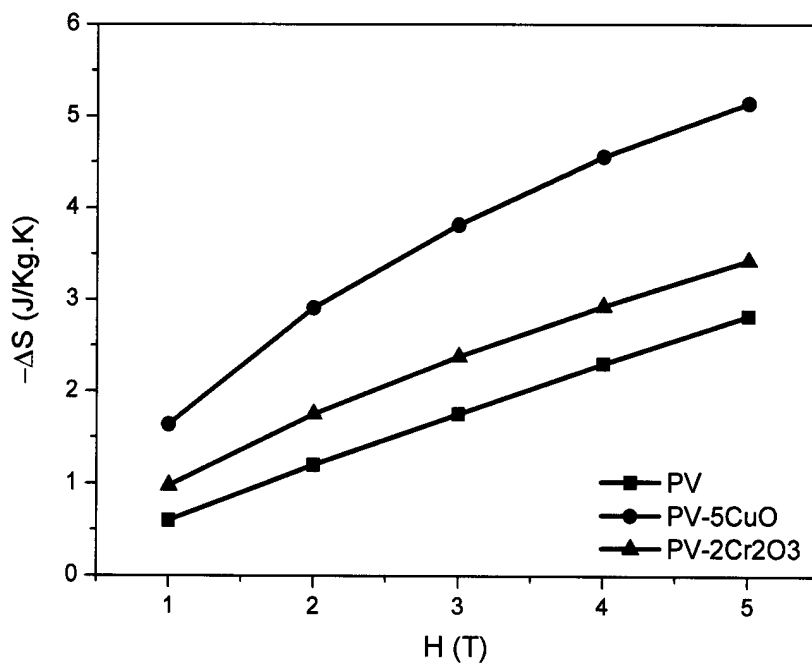


Figure 13

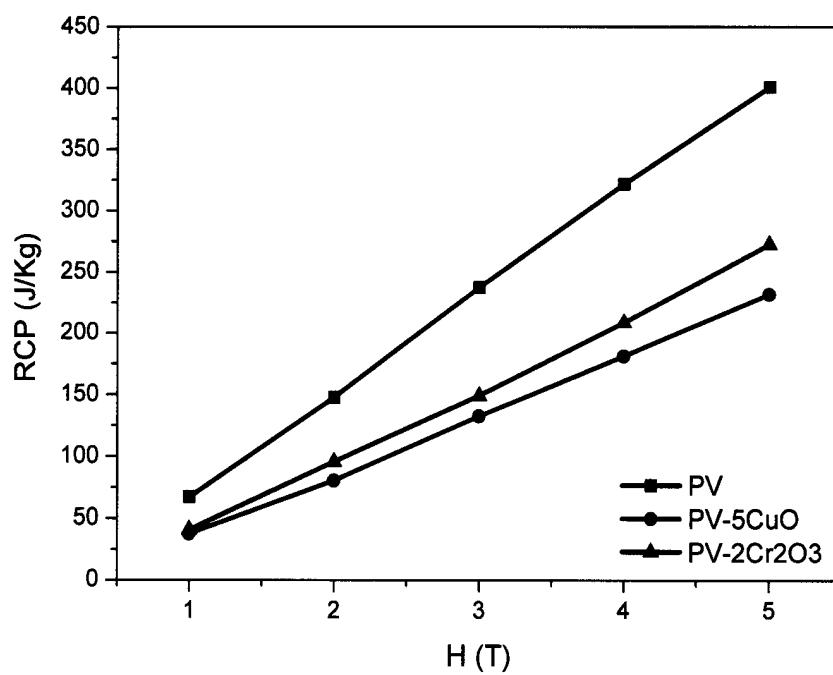


Figure 14

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 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 : 36868	Date de dépôt : 28/03/2014 ;
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION & RESEARCH)	Date d'entrée en phase nationale :28/03/2014
Intitulé de l'invention : PROCEDE DE FABRICATION DE NANOCOMPOSITES A BASE DE FERRITES PEROVSKITES ET OXYDES POUR APPLICATION MAGNETOCALORIQUE	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C 01G 45/00, H 01F 1/00	
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	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 12/05/2016
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
7
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrent les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 4 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non

D1 : Miao Juhong et Al; Electrical Transport and Giant Magnetoresistance in $(1-x)\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3/x\text{CuO}$ Composites; JOURNAL OF RARE EARTHS 25 (2007) 204 – 209, ELSEVIER
D2 : ZHOU Zheng-you et AL ; Effect of second introduced phase on magnetotransport properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/0.33(\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ composites ; Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18 (2008)

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-7, par conséquent, l'objet des revendications 1-7 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un matériau composite $(1-x)\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3/x\text{CuO}$ à base de pérovskite $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ et d'oxyde de cuivre.

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que : la pérovskite utilisé est $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ avec $x=0,3$

Le problème à résoudre peut être considéré comme la fourniture pérovskite alternative pour la préparation du matériau composite.

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande implique une activité inventive et ce pour les raisons suivantes :

Les caractéristiques techniques distinctives ne sont pas connues de l'état de l'art et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'art antérieur cité, lui permettant de choisir la pérovskite $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ avec $x=3$, dans le but d'atteindre des propriétés magnétocaloriques comparés avec ceux d'une pérovskite seule.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-7 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. 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.