

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 46675 B1** (51) Cl. internationale : **C09K 5/14; H01F 1/01; H01F 1/08**
- (43) Date de publication : **30.04.2021**

-
- (21) N° Dépôt : **46675**
- (22) Date de Dépôt : **08.08.2019**
- (71) Demandeur(s) : **Moroccan foundation for Advanced Science Innovation and Research (MAScIR) , Rabat Design center, Rue Mohamed Al Jazouli Madinat Al Irfane, Rabat, 10100 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **BENYOUSSEF ABDELILAH ; HAMEDOUN MOHAMED ; EL BOUKILI AICHA**
- (74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

-
- (54) Titre : **Matériau composite à base de pérovskite et ses applications dans le domaine de la réfrigération magnétique**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne la technologie du froid basé sur l'effet magnétocalorique. En particulier l'invention propose un nouveau matériau composite pour application en réfrigération magnétique qui présente une transition de phase magnétique autour de la température de curie ($T_c=260K$). Ledit matériau à une formule générale $(1-x)$ ($La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3+x(MnO)$ avec 0

Matériau composite à base de pérovskite et ses applications dans le domaine de la réfrigération magnétique

5 **Abrégé :**

La présente invention concerne la technologie du froid basé sur l'effet magnétocalorique. En particulier l'invention propose un nouveau matériau composite pour application en réfrigération magnétique qui présente une transition de phase magnétique autour de la température de curie ($T_c=260K$). Ledit matériau à une formule générale $(1-x)(La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3)+x(MnO)$ avec

10 $0 < x \leq 0,5$.

Matériau composite à base de pérovskite et ses applications dans le domaine de la réfrigération magnétique

Domaine de l'invention:

- 5 La présente invention concerne la technologie du froid basé sur l'effet magnétocalorique. En particulier l'invention propose un nouveau matériau composite pour application en réfrigération magnétique qui présente une transition de phase magnétique autour de la température de curie ($T_c=260K$).

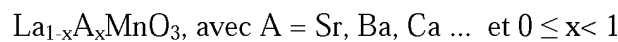
Description de l'état de l'art:

- 10 La demande mondiale en énergie augmente continuellement. Selon le groupe intergouvernemental sur le changement climatique (IPCC), il est prévu que la température mondiale augmente de 1,4 °C et de 6,4 °C d'ici la fin du siècle. Le rapport de synthèse du IPCC explore les voies permettant de limiter le réchauffement planétaire à 1,5 °C, ce qui dépend des émissions de gaz à effet de serre (GES) au cours des prochaines décennies. D'autre part, l'AIE-
15 ETP (IEA, 2017a) a analysé la stratégie de réduction de la consommation énergétique et des émissions de CO₂ dans le monde et a signalé que le potentiel le plus important en matière d'économies d'énergie réside dans la demande de chauffage et de refroidissement, grâce à l'amélioration et l'efficacité élevée de l'enveloppe du bâtiment, et des équipements renouvelables.
- 20 En réponse à ces défis technologiques et environnementaux, l'orientation vers les technologies vertes est devenue une nécessité. La réfrigération magnétique basée sur l'effet magnétocalorique des matériaux magnétiques est une solution alternative dans le domaine du froid pour surmonter ces problèmes environnementaux. Cette technologie basé sur l'effet magnétocalorique fonctionne sans compresseur et sans gaz synthétique de type CFC ou HCFC, ce qui peut
25 contribuer de manière significative à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, à l'amélioration de l'efficacité énergétique et à l'élaboration des systèmes compacts. Cependant, le principal inconvénient de tels systèmes réside dans les faibles propriétés magnétocaloriques que possèdent les matériaux réfrigérants considérés comme la source d'énergie de cette technologie.

En conséquence, le choix du matériau et des conditions optimales de travail est essentiel pour le développement de cette technologie.

L'effet magnéto-calorique correspond à une variation de l'entropie magnétique ΔS sous l'effet d'un champ magnétique appliqué [1], il est à la base de la nouvelle technologie des réfrigérateurs magnétiques. Un grand champ d'activité de recherche pour trouver des matériaux actifs adaptés à chaque utilité. Le gadolinium constitue le matériau de référence pour le froid magnétique à température ambiante. Cependant, son prix prohibitif (jusqu'à 3500 €/kg) et ses réserves limitées l'écartent des matériaux magnéto-réfrigérants possibles pour des applications grand public.

Il est donc important de trouver de nouveaux matériaux magnéto-caloriques à bas prix et résistant à l'oxydation en contact avec l'eau. Les manganites constituent une alternative énergétiquement propre pour remédier à ce problème et peuvent être des matériaux potentiels pour la réfrigération magnétique. Récemment, les manganites de formule générale :



ont beaucoup attiré l'attention comme réfrigérants actifs dans les applications de refroidissement magnétique en raison de leurs nombreux avantages, tels que leur faible coût, leur facilité de préparation, contrôle de la taille des grains par traitement thermique et stabilité chimique élevée [2].

La réfrigération dans la plage de température ambiante (250 - 290 K) présente un intérêt particulier en raison de son impact potentiel sur les économies d'énergie et les préoccupations environnementales [3]. Dans le manganite LaCaMnO_3 , le rapport $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ détermine l'état d'oxydation de Mn et donc le rapport $\text{Mn}^{3+} (S = 2) / \text{Mn}^{4+} (S = 3/2)$ avec S désigne le moment de spin. Généralement, les propriétés intéressantes observées dans les pérovskites proviennent spécialement de l'interaction à double échange (DE) entre Mn^{3+} et Mn^{4+} via l'oxygène intercalé ($\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$). Cette caractéristique est à l'origine d'une nouvelle transition de phase intéressante observée dans les manganites dopés [4]. $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$, avec la structure pérovskite, présente un bon candidat comme réfrigérant magnétique actif à la plage de température ambiante (250-300 K). Les températures de curie de ces matériaux peuvent être justifiées par un processus de dopage qui permet leur utilisation pour des applications de réfrigération magnétique dans différentes plages de température [5].

Les propriétés magnétocaloriques de $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ont été révélées. Selon Abir et al. [6] ce matériau pérovskite préparé par la méthode sol gel présente une transition de phase magnétique autour de $T_c=260\text{K}$, et possède une variation de l'entropie magnétique ΔS_m^{Max} maximale égale à 3.6 J/kgK et un RCP de 141 J/kg sous un champ de 5T . Dans une autre étude réalisée par M. Nasri et al. [7] ont rapporté que ce matériau possède un ΔS_m^{Max} de 5.8 J/kgK et un RCP de 115 J/kgK sous un champ de 5T . Peu d'études ont été réalisées pour améliorer l'effet magnétocalorique du matériau $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ par le biais des composites. On trouve par exemple M. Nasri et al. [7] qui ont étudié l'effet de l'oxyde de cuivre CuO sur le matériau de base, ils ont trouvés que la combinaison $(1-x) \text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/x\text{CuO}$ peut améliorer ces propriétés de magnétorésistance mais une chute remarquable des propriétés magnétocalorique au fur et à mesure que la proportion de CuO augmente. Un autre composite de formule générale $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3:\text{Ag}_{0.10}$ a été étudié par Jha et al. [8], ils ont montré que l'ajout de Ag améliore les propriétés magnétocalorique surtout en terme de ΔS_m^{Max} à $T_c= 300.5 \text{ K}$.

La demande de brevet 38450 (MAScIR) divulgue un matériau de formule $1-x(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3+x\text{CuO}$ avec $0.01 \leq x \leq 0.5$ et qui concerne l'application à la température ambiante et dont l'objectif été d'approcher la température de transition à la température ambiante. Avec l'ajout de 5% en masse de CuO permet d'ajuster la température de transition à l'ambiante en gardant une aimantation élevée du matériau composite, et aussi d'obtenir une forte variation de l'entropie magnétique.

Un des objectifs de la présente invention est de fournir des matériaux composites à base de pérovskite ayant des performances élevées avec un cout moindre.

Une des pistes est de réduire le recours aux terres rares (ex. Nd) dans certaines gammes de température (260 k). aussi en utilisant des alternatives à l'oxyde de cuivre comme le MnO . En effet, Comme il est connu que certains matériaux magnétocaloriques possèdent la transition à la température ambiante, alors on propose le MnO comme élément d'ajout, dont l'objectif est d'améliorer leurs propriétés magnétocaloriques surtout en terme de RCP, aimantation élevée du composite ainsi qu'une légère diminution de la capacité thermique, sachant que ces critères sont très demandé pour avoir un bon matériau magnétocalorique. On outre notre objectif principal est de fournir un matériau avec un excellent pouvoir de refroidissement par rapport aux solutions divulguées dans l'art antérieur toute en gardant la même température de transition.

Dans cette invention nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude des propriétés physiques et plus particulièrement des propriétés magnétocaloriques de nouveaux composites $(1-x)(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3)+x(\text{MnO})$ en vue de leur application dans le domaine du froid magnétique. Des mesures magnétiques ont été effectuées sur ces composites afin d'évaluer leurs propriétés magnétocaloriques.

Description de l'invention:

L'effet magnétocalorique est le refroidissement ou le chauffage du matériau solide lorsqu'il est soumis à une variation de champ magnétique. Le changement de température adiabatique ΔT_{ad} , appelé MCE, est le paramètre principal déterminant le potentiel du matériau magnétocalorique. alors que le RCP est le paramètre qui évalue l'efficacité de refroidissement du réfrigérant solide, en d'autres termes, elle mesure la quantité de chaleur que le réfrigérant magnétique peut transférer entre les côtés chaud et froid d'un régénérateur magnétique actif dans un cycle thermodynamique idéal.

Un matériau magnétocalorique est le noyau principal de la réfrigération magnétique, il doit disposer de certaines caractéristiques pour être intéressant. La variation de l'entropie magnétique ΔS_m déterminé par l'équation 1 et la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} calculé selon l'équation 2 sont deux grandeurs physiques permettant de quantifier l'effet magnétocalorique que possède un matériau dite magnétocalorique. Une autre caractéristique qui prend en compte à la fois ΔS_m et ΔT , permet d'évaluer le pouvoir de refroidissement RCP (Relative Cooling Power) qui peut être calculé à partir de la courbe $\Delta S_m(T)$ en multipliant la variation d'entropie maximale ΔS_m^{Max} par sa largeur à mi hauteur δ_{TFWHM} selon l'équation 3. Par conséquent, des valeurs de RCP plus élevées conduisent à des meilleurs matériaux magnétocaloriques.

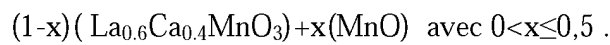
$$\Delta S_m = \int_{h_i}^{h_f} \frac{\partial M}{\partial T} dh, \quad \text{Eq. 1}$$

$$\Delta T_{ad} = -\Delta_s \frac{T}{C_p}, \quad \text{Eq. 2}$$

$$RCP = \delta_{TFWHM} \Delta S_m^{Max}, \quad \text{Eq. 3}$$

Le paramètre de capacité thermique joue un rôle clé dans les caractéristiques des MCM et dans l'évaluation des performances d'un régénérateur magnétique en fonctionnement. Il présente la capacité du matériau solide à capter et à stocker la chaleur et le froid lors des processus de magnétisation et de démagnétisation. En tenant compte de l'équation 2, un EMC plus grand (ΔT_{ad}) peut être obtenu pour les matériaux présentant à la fois un changement d'entropie magnétique élevé et une capacité thermique faible [9].

Selon un aspect de l'invention, Les matériaux composites objet de l'invention sont à base de pérovskite manganites de formules générale :



- 10 Les dits matériaux synthétisés dans le cadre de ce brevet permettent d'atteindre des performances améliorées en terme de propriétés magnétocaloriques avec un gain supérieure à 20 % par rapport au performance du matériau pérovskite de base ($La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$).

Selon un autre aspect de la présente invention, les matériaux composites ont été synthétisés par la réaction à l'état solide (SSR). Tout d'abord, les précurseurs, les poudres La_2O_3 , CaO , Mn_2O_3 et MnO_2 ont été broyés et mélangés dans les rapports stœchiométriques, puis calcinés à l'air à 900 ° C pendant 12 h, puis frittés à 1200 ° C pendant 24 h avec broyage intermédiaire.

Plus tard, MnO a été mélangé avec du LCMO ($La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$) calciné dans différents rapports molaires et le mélange broyé a été traité à nouveau à 900 ° C pendant environ 2 h pour éviter toute diffusion. Les mélanges obtenus ont été broyés et mélangés, puis comprimés en pastilles, puis frittés à 1200 ° C pendant 2 h à l'air. Enfin, ces pastilles ont été frittées à 900 ° C pendant 2 h à l'air. La structure de l'échantillon a été caractérisée par diffraction des rayons X. Les mesures magnétiques ont été effectuées par le système de mesure des propriétés magnétiques (MPPS-SQUID). Des mesures de la capacité thermique ont été effectuées sur le système de mesure des propriétés physiques (PPMS) dans une plage de températures allant de 300 K à 5 K.

- 25 Les résultats que nous avons trouvées révèle une variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S$) qui atteint son maximum, autour de $T_C=260$ K pour le composé mère ($x=0$) et les composites ($x=0,1; 0,2$). Il y a une légère diminution de l'entropie maximale au fur et à mesure que la proportion x augmente. Le comportement du ΔS montre une largeur très importante. Ce qui aboutit à une valeur très importante en termes de RCP qui a passer de 120 J/kg pour $x=0$ a 146

J/kg pour $x=0.2$ sous un champ de 32 kOe ce qui présente un gain supérieure à 20 % par rapport au performance du matériau pérovskite de base.

Brève description des figures :

5 La suite de la description sera basée sur les figures annexées à la présente invention données à titre d'exemple non limitatif et ou :

Figure 1.a : les diffractogrammes des rayons X pour (LCMO pure ; LCMO+20%MnO ; Mn_2O_3).

10 **Figure 1.b :** les diffractogrammes des rayons X pour $(1-x)LCMO/xMnO$ pour ($x=0$; 0.05 ; 0.15 ; 0.1 ; 0.2)

Figure 2 : l'aimantation en fonction de la température (allant de 5K à 300K) pour un champ appliqué de 500 Oe des matériaux $(1-x)LCMO/xMnO$ pour $x=0.1$; 0.2.

Figure 3 : l'aimantation en fonction du champ magnétique (H varie entre 0 et 6 Tesla) pour une température de 5 K du matériau de base LCMO.

15 **Figure 4.a :** Les courbes d'Arrot (H/M vs M^2) pour $x=0$.

Figure 4.b : Les courbes d'Arrot (H/M vs M^2) pour $x=0.1$.

Figure 5.a : la variation de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction de la température à différents champ appliqués (entre 1 et 5 Tesla) du matériau de base ($x=0$).

20 **Figure 5.b :** la variation de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction de la température à différents champ appliqués (entre 1 et 5 Tesla) du composite ($x=0.1$).

Figure 5.c : la variation de l'entropie magnétique ΔS_m en fonction de la température à différents champ appliqués (entre 1 et 5 Tesla) du composite ($x=0.2$).

Figure 6.a : RCP en fonction des champs appliqués (entre 1 et 5 Tesla) des composites ($x=0$, 0.1, 0.2).

25 **Figure 6.b :** Gain en RCP en fonction des champs appliqués (entre 1 et 5 Tesla) des composites ($x=0.1$, 0.2) par rapport au RCP du matériau de base ($x=0$).

Figure 6.c : Gain en RCP en fonction des champs appliqués (entre 1 et 5 Tesla) du composite ($x=0.2$) par rapport au RCP du matériau de base ($x=0$).

30 **Figure 7 :** L'évolution de la capacité thermique totale des composites en fonction de la température mesuré par PPMS sous Zéro champ magnétique applique pour ($x=0$, 0.1, 0.15).

Figure 8 : L'évolution de la variation de température adiabatique du composite ($x=0.1$) en fonction de la température mesuré par la méthode indirecte pour un champ de 1T.

Discussion des résultats :

5 **Figure 1 :**

Les figures 1.a et 1.b présentent les spectres expérimentaux de diffraction des rayons X. Les échantillons préparés ont été caractérisés par diffractométrie de poudre RX à la température ambiante en utilisant le diffractomètre Panalytical X'Pert PRO avec les rayonnements $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) dans la gamme $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. L'analyse du spectre obtenu a été effectuée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus. La figure 1.a montre les diffractogrammes des rayons X du composite pour $x=0.2$; Mn_2O_3 ; LCMO pure. De faibles pics d'oxyde de Mn_2O_3 ont été détectés dans le composite ($x=0.2$) comme indiqué par les étoiles bleues dans la figure 1. Les composites ($x=0.05$; 0.1 ; 0.15 ; 0.20) qui ont fait l'objet de cette invention possèdent deux phase, une phase principale qui correspond à $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ et une deuxième phase mineure correspond à Mn_2O_3 (voir la figure 1.b).

15 **Figure 2 :**

La figure 2 Montre les mesures d'aimantation en fonction de la température pour les LCMO et $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MnO}$ effectuées avec MPMS-SQUID sous l'application d'un champ magnétique de 500 Oe. Comme le montre la figure 2, tous les échantillons affichent une transition de phase magnétique du second ordre à la même température de Curie d'environ 260K. La température de curie du composé mère est de 260 K, similaire au T_c rapporté par Bohigas et al. [3]. L'ajout de MnO n'a pas d'impact sur la transition de phase magnétique du matériau LCMO; un comportement similaire avait déjà été signalé par Huang et al. [11] pour les composites LCMO-Ag. Nous avons observé une légère augmentation de la magnétisation M avec l'addition de MnO.

25 **Figure 3 :**

Les isothermes de magnétisation pour le matériau de base $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$ autour de T_c pour la plage de température [200-300 K] avec un incrément de 5K ont été obtenus et exploités pour calculer les variations d'entropie magnétique en fonction du champ magnétique pour $\Delta B = 10, 20, 30, 40, 50$ KOe. Comme le montre la figure 3,

30 **Figure 4 :**

Pour confirmer le type de transition de phase magnétique (premier ou deuxième ordre), nous avons tracé sur la figure 4 les courbes d'Arrot ($\mu_0 H / M$ en fonction de M^2) dans la plage de températures de [100-300 K]. Toutes les courbes présentent une pente positive indiquant que le matériau de base (Figure 4.a) et les composites traités dans cette invention (Figure 4.b) possèdent une transition de phase magnétique de type deuxième ordre selon le critère d'Arrot.

Figure 5 :

La figure 5 illustre la dépendance en température du changement d'entropie magnétique sous l'application de différents champs magnétiques. ΔS_m est dérivé d'isothermes magnétiques selon la relation de Maxwell (Eq. 4). Toutes les courbes ont une valeur maximale autour de T_c et décroissent lorsqu'on s'éloigne de la transition qui se produisent dans les matériaux à transition de phase magnétique de type deuxième ordre pour tous les composites. Ce maximum augmente avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. D'autre part, ΔS_m diminue avec l'augmentation de la proportion de MnO, comme montres dans les figures 5.a ; 5.b et 5.c les valeurs maximales obtenues étaient de 5,87, 5,33, 5,21 J/kgK pour $x = 0, 0,1$ et $0,2$ respectivement à $H = 5T$. Nous notons que la largeur des courbes de changement d'entropie magnétique est large pour tous les composites en raison de la nature du second ordre de la transition de phase.

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad \text{Eq. 4}$$

Figure 6 :

La puissance relative de refroidissement RCP détermine les performances des MCM. Nous avons calculé le RCP en multipliant la valeur maximale du changement d'entropie magnétique par la différence de température à la largeur maximale à mi-hauteur de la courbe $\Delta S_m(T)$. Comme le montre la figure 6.a. Le RCP augmente avec l'augmentation du champ magnétique et atteint une valeur maximale de 235 J / Kg pour $x = 0,2$ à un champ magnétique appliqué de 5T. Il est à noter que nous avons observé une augmentation importante du RCP avec notre composite, même si avec une petite quantité de MnO ($x = 0,05$) par rapport au RCP du composé mère (RCP = 210 J / kg), ce changement est dû à l'augmentation de la taille des particules et à l'interaction double échange générée par la phase mineure du composite Mn^{3+} . Avec le composite (0.8) $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3/(0.2)MnO$ nous avons pu atteindre une valeur très importante de RCP qui a

passer de 120 J/kg pour $x=0$ à 146 J/kg pour $x=0.2$ sous un champ de 32 kOe ce qui présente un gain supérieure à 20 % par rapport au performance du matériau pérovskite de base (voir Figure 6.b et 6.c) .

Figure 7 :

5 La dépendance de la capacité thermique en fonction de la température est caractérisée par l'équipement PPMS et est représentée sur la figure 7. Toutes les courbes présentent un pic autour du T_c . Une légère diminution de la capacité thermique est observé au fur et à mesure que la proportion en MnO augmente.

10 **Figure 8 :**

La mesure de l'effet magnéto-calorique peut être directe, ou indirecte en utilisant la chaleur spécifique et la magnétisation. Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode indirecte et nous avons calculé le changement de température adiabatique à partir de la mesure de la capacité thermique selon l'équation 2. Tous les échantillons présentent un pic autour de la valeur de T_c .

15 ΔT_{ad} atteint une valeur maximal de 0,66 K pour $x = 0,1$ à 1T.

20

Références bibliographiques:

[1] J. Tušek Kitanovski, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš, Magnetocaloric Energy Conversion, Springer International Publishing, Cham, 2015.

25

[2] A. R. Dinesen, S. Linderoth, and S. Mørup, "Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in a $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ceramic perovskite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 253, no. 1–2, pp. 28–34, Dec. 2002.

30

[3] X. Bohigas, J. Tejada, and M. L. Mar, "Magnetic and calorimetric measurements on the magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,

p. 8, 2000.

- [4] S. Yahyaoui, S. Kallel, and H. T. Diep, "Magnetic properties of perovskites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$: Monte Carlo simulation versus experiments," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 416, pp. 441–448, Oct. 2016.
- [5] Z. Mohamed, M. Abassi, E. Tka, J. Dhahri, and E. K. Hlil, "Structural, magnetocaloric, electrical properties and theoretical investigations in manganite $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.23}\text{MnO}_3$ type perovskite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 646, pp. 23–31, Oct. 2015.
- [6] Abir Nasri et al. X-ray diffraction, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) manganites prepared by the sol-gel method, *Eur. Phys. J. Plus* (2014) 129: 180.
- [7] M. Nasri, J. Khelifi, M. Triki, E. Dhahri, and E. K. Hlil, "Impact of CuO phase on magnetocaloric and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ceramic composites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 678, pp. 427–433, Sep. 2016.
- [8] R. Jha, S. K. Singh, A. Kumar, and V. P. . Awana, "Room temperature magnetic entropy change and magnetoresistance in $\text{La}_{0.70}(\text{Ca}_{0.30-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3:\text{Ag } 10\%$ ($x=0.0-0.10$)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 18, pp. 2849–2853, Sep. 2012.
- [9] M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, and A. Kedous-Lebouc, "Advanced materials for magnetic cooling: Fundamentals and practical aspects," *Applied Physics Reviews*, vol. 4, no. 2, p. 021305, Jun. 2017.
- [10] Y.-H. Huang, C.-H. Yan, F. Luo, W. Song, Z.-M. Wang, and C.-S. Liao, "Large enhancement in room-temperature magnetoresistance and dramatic decrease in resistivity in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-Ag}$ composites," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 1, pp. 76–78, Jul. 2002.

Revendications :

1. Matériau composite à base de pérovskite manganite **caractérisé en ce qu'il** est de formule générale $(1-x)(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3)+x(\text{MnO})$ avec $0 < x \leq 0,5$.
2. Matériau selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le pouvoir de refroidissement RCP est compris entre 120 J/kg et 146 J/kg pour $0 \leq x \leq 0.2$ sous un champ de 32 kOe, ceci présente un gain supérieur à 20 % par rapport à la performance du matériau pérovskite de base.
3. Matériau selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** l'entropie magnétique ($-\Delta S$) atteint son maximum, autour de $T_C=260$ K pour le composé mère ($x=0$) et les composites ($x=0,1; 0.2$) et en ce que la température de transition magnétique T_c ne varie pas lorsqu'on introduit la phase secondaire MnO.
4. Procédé d'élaboration d'un matériau composite à base de pérovskite manganite **caractérisé en ce que** ledit matériau composite est synthétisé par la réaction à l'état solide (SSR) selon les étapes suivantes :
 - Tout d'abord, les précurseurs, les poudres La_2O_3 , CaO , Mn_2O_3 et MnO_2 ont été broyés et mélangés dans les rapports stœchiométriques, puis calcinés à l'air à 900°C pendant 12 h, puis frittés à 1200°C pendant 24 h avec broyage intermédiaire.
 - Plus tard, MnO a été mélangé avec du LCMO ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$) calciné dans différents rapports molaires et le mélange broyé a été traité à nouveau à 900°C pendant environ 2 h pour éviter toute diffusion.
 - Les mélanges obtenus ont été broyés et mélangés, puis comprimés en pastilles,
 - Enfin, ces pastilles ont été frittées à 900°C pendant 2 h à l'air.
5. Utilisation d'un matériau composite à base de pérovskite manganite tel que décrit dans les revendications 1 à 4 en tant que matériau magnétocalorique destiné pour les applications dans la réfrigération magnétique.

1/7

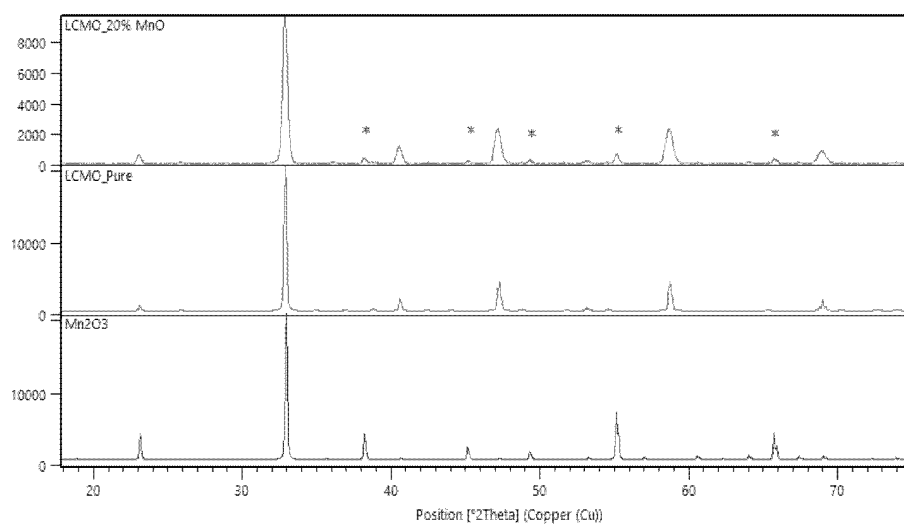


Fig. 1.a

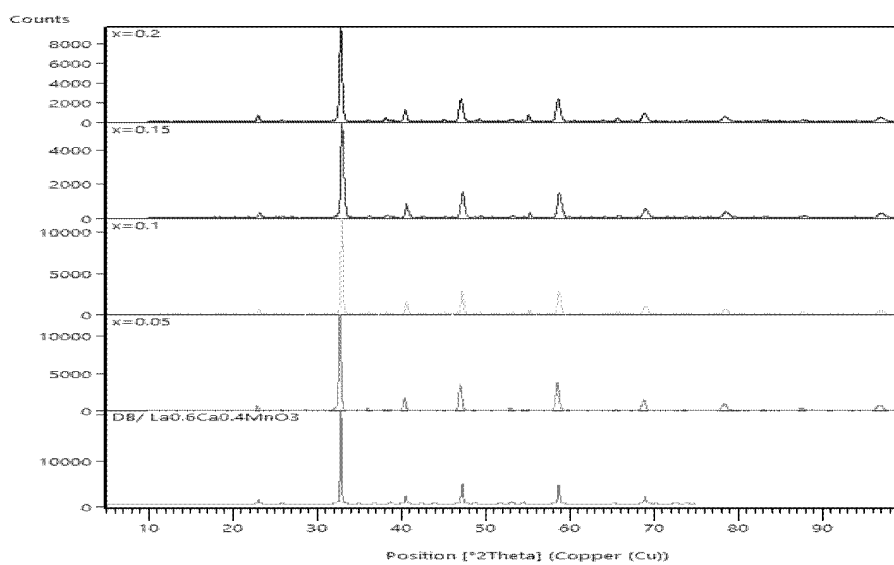


Fig. 1.b

2/7

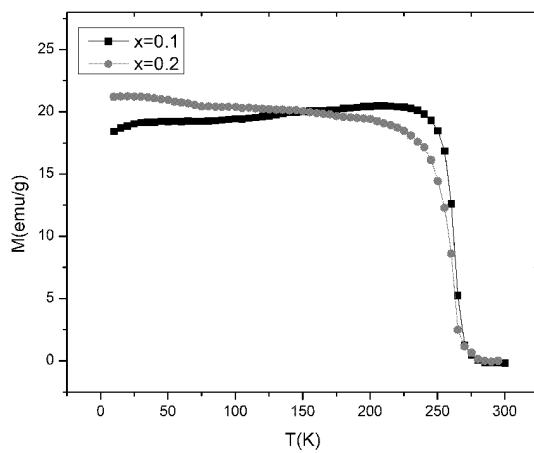


Figure 2

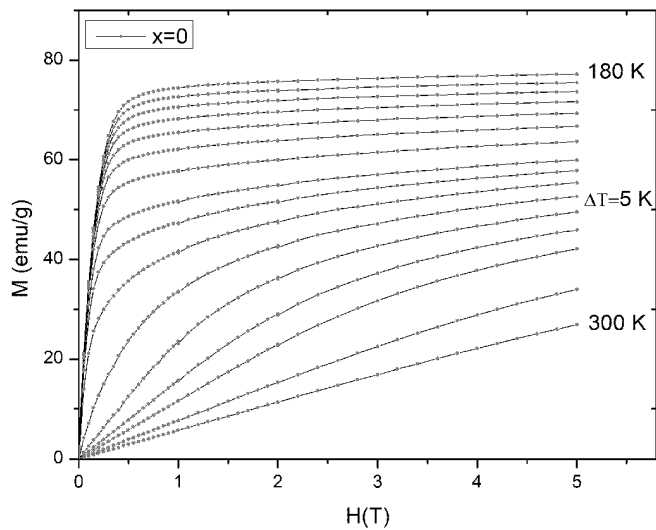


Fig. 3

3/7

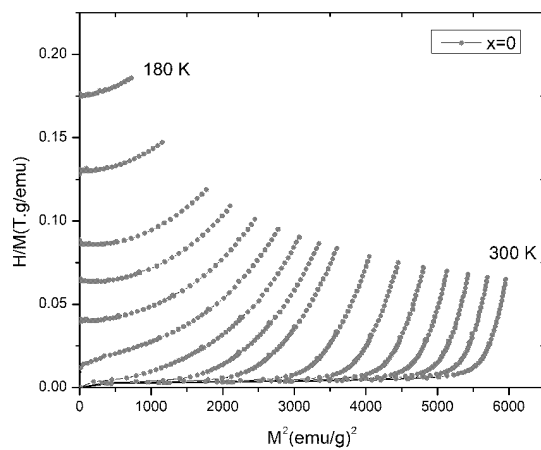


Fig. 4.a

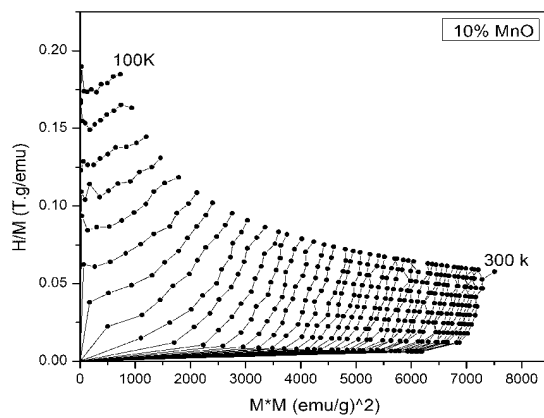


Fig. 4.b

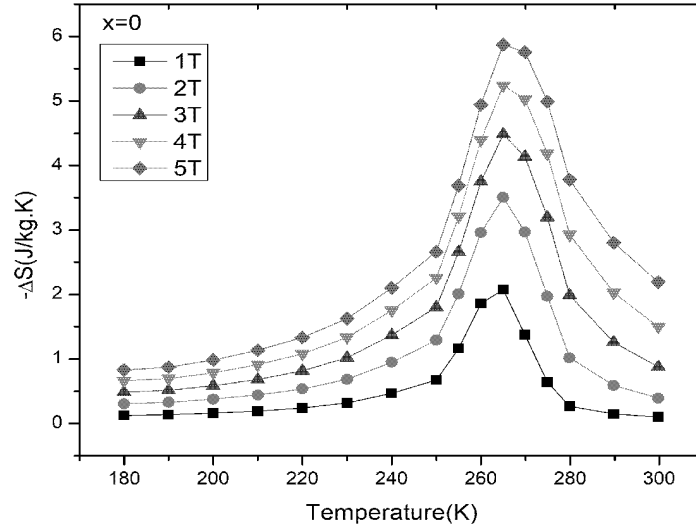


Fig. 5.a

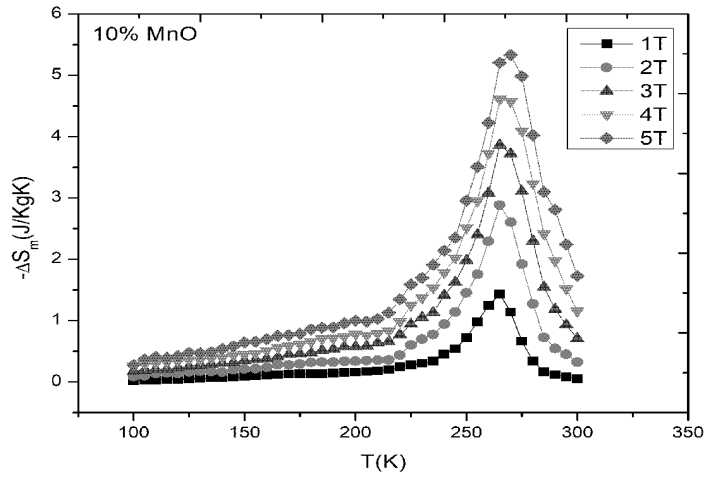


Fig. 5.b

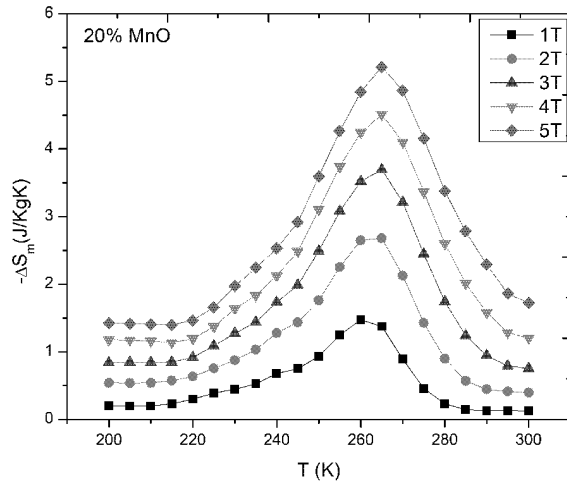


Fig. 5.c

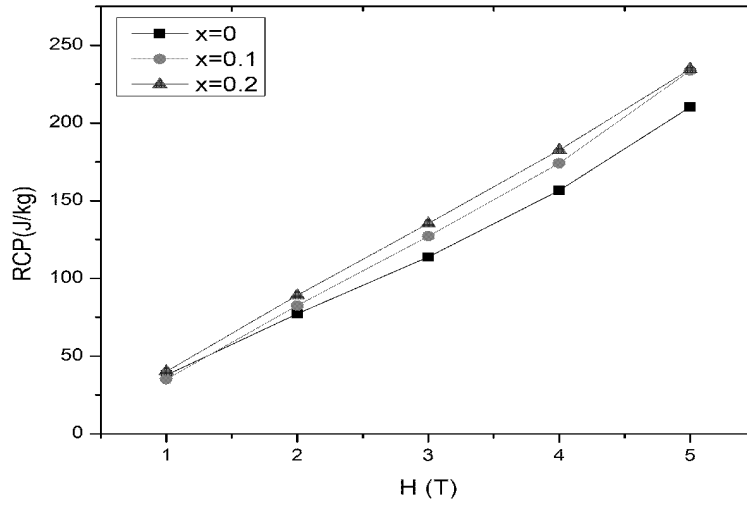


Fig. 6.a

6/7

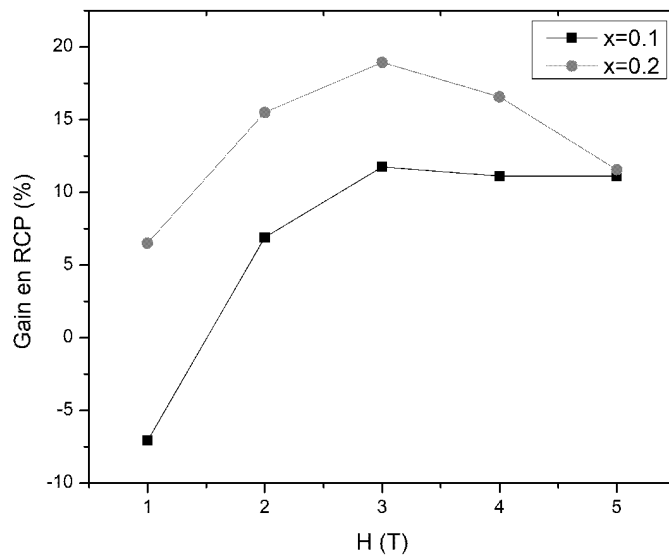


Fig. 6.b

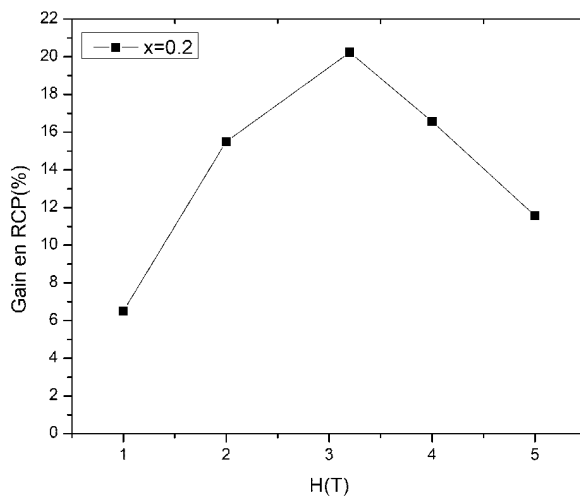


Fig. 6.c

7/7

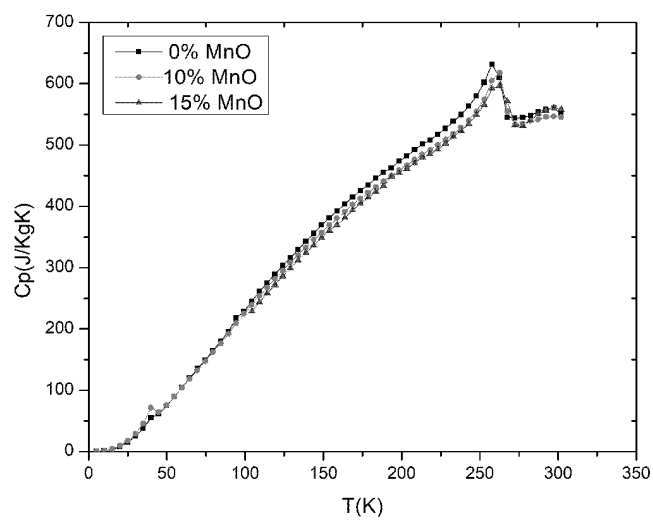


Fig. 7

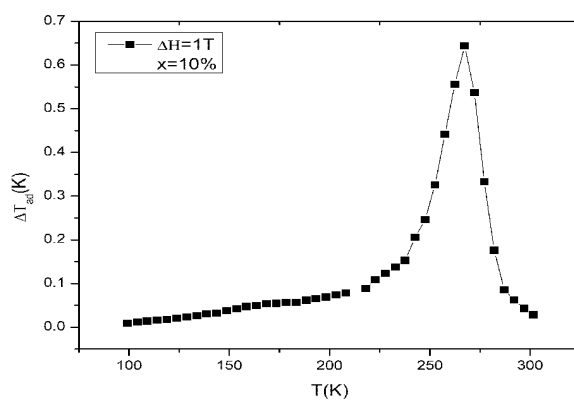


Fig. 8

**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 : 46675	Date de dépôt : 08/08/2019
Déposant : Moroccan foundation for Advanced Science Innovation and Research (MAScIR)	
Intitulé de l'invention : Matériau composite à base de pérovskite et ses applications dans le domaine de la réfrigération magnétique	
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 forme et de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 20/12/2019
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
9 Pages
- Revendications
5
- Planches de dessin
7 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H01F1/01; H01F1/055; H01F1/08; C09K5/14

CPC : H01F1/012; H01F1/0317; H01F1/055; H01F1/08; Y02B30/66

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	EP1777205B1 ; ARUZE CORP [JP] ; 17-04-2013 exemple 4 ; paragraphes [0004], [0008]-[0014], [0018]-[0023], revendications 1-3	1-5
A	CN102464972A ; UNIV JILIANG CHINA [CN] ; 23-05-2012 Document en entier	1-5
A	CN102127396A ; UNIV JILIANG CHINA [CN] ; 20-07-2011 Document en entier	1-5
A	WO2010003926A1 ; UNIV DENMARK TECH DTU [DK] ; 14- 01-2010 Document en entier	1-5
A	JP2013157543A ; TDK CORP [JP] ; 15-08- 2013 Document en entier	1-5
A	WO2019109059A1 ; UNIV VIRGINIA COMMON WEALTH [US] ; 06-06-2019 Document en entier	1-5

***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 4 : Remarques de forme et de clarté**

1. Le terme « maximum » employé dans la revendication 3 est vague et imprécis, et laisse subsister un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se rapporte, au point que l'objet de ladite revendication n'est pas clairement défini.

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-5	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications 1-5	Oui
	Revendications aucune	Non
Application Industrielle	Revendications 1-5	Oui
	Revendications aucune	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 : EP1777205B1
 D2 : CN102464972A
 D3 : CN102127396A
 D4 : WO2010003926A1
 D5 : JP2013157543A
 D6 : WO2019109059A1

1. Nouveauté

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-5, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un procédé de production d'un oxyde complexe de type pérovskite manganite dans lequel l'oxyde complexe de type pérovskite est exprimé par la formule générale $\text{Ca}(1-x)\text{MxMnO}_3$ avec M est le lanthane et $0,001 \leq x \leq 0,05$ (exemple 4 ; paragraphes [0004], [0008]-[0014], [0018]-[0023], revendications 1-3).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau composite de pérovskite manganite est exprimé par une formule générale différente de celle divulguée dans D1 et qui est $(\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3) + x\text{MnO}$ avec $0 < x \leq 0,5$.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un matériau alternatif.

La solution n'est pas évidente pour la raison suivante :

Le document D2 décrit un matériau composite en tant que réfrigérant magnétique sous la forme d'une

pérovskite manganite satisfaisant à la formule $(La_{0.7}Ca_{0.2}Tm_{0.1}) Mn_{1-x}M_xO_3$ avec $0 < x \leq 0,1$. La variation d'entropie magnétique maximale du composé sous le champ magnétique 5T est $\geq 5 J / Kg^*K$.

Les documents D3 à D6 décrivent tous des matériaux composites à base de pérovskite de manganite avec lanthane et/ou calcium mais qui se présentent sous différentes formules générales loin de celle décrite dans la présente demande.

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue ni suggère un matériau composite à base de pérovskite manganite répondant à la formule générale telle que décrite dans la présente demande.

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

Les revendications 2-5 satisfont donc en tant que telles aux exigences de l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

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.