

磁热效应及磁制冷材料的选择依据

吴忠旺¹, 徐来自², 黄焦宏², 刘金荣², 金培育², 邱巨峰²

(1. 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010;
2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030)

摘 要:从热力学基本理论出发, 解释了磁制冷材料的磁热效应, 并推导出等温熵变 $|\Delta S_m|$ 和绝热温变 ΔT_{ad} 的基本公式, 为选择合适的磁制冷材料提供了理论依据。

关键词:磁制冷材料; 磁热效应; 绝热温变

中图分类号: O482.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0277(2007)04-0090-03

与传统制冷技术相比, 磁制冷技术具有高效节能、无污染、运行稳定可靠、寿命长等优点, 因此, 磁制冷技术被誉为是一种绿色制冷技术, 如今越来越受到广泛的重视^[1-3]。该技术是利用磁性材料的磁热效应而达到制冷目的的。磁热效应(MCE)又称磁卡效应, 指磁制冷材料等温磁化时向外界放出热量, 而绝热磁化时升温的现象, 这种现象在居里温度附近最显著。本文从热力学基本理论出发, 解释了磁制冷材料的磁热效应, 为选择合适的磁制冷材料提供了理论依据。

1 磁热效应热力学解释

磁热效应是磁性材料的一种固有特性, 从热力学上来讲, 它是通过外磁场使磁熵发生改变。当施加外磁场时, 磁性材料内磁矩趋向于磁场方向, 此时导致材料磁熵降低并放出热量。反之, 当去除外磁场时, 磁性材料内磁矩的取向是无规则的, 相应的材料磁熵升高并吸收热量。当磁性材料在磁场为 H , 温度为 T , 压力为 P 的体系中, 其热力学性质可用吉布斯自由能 $G(T, H, P)$ 来描述。

熵

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \quad (1)$$

磁化强度

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (2)$$

体积

$$V(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} \quad (3)$$

熵的全微分为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, H} dP \quad (4)$$

在恒压和恒磁场条件下, 定义磁比热为

$$C_{H, P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (5)$$

在恒压和恒磁场条件下, 定义体积膨胀系数为

$$\alpha(T, H, P) \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, P} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, H} \quad (6)$$

由方程(1)和(2), 可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (7)$$

将方程(5), (6), (7)代入方程(4)得

$$dS = \frac{C_{H, P}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} dH - \alpha V dP \quad (8)$$

对(8)式进行讨论:

a) 绝热一等压状态, $dS=0$ 和 $dP=0$ 可得

$$dT = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (9)$$

b) 等温一等压状态, $dT=0$ 和 $dP=0$ 可得

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (10)$$

c) 等磁一等压状态, $dH=0$ 和 $dP=0$ 可得

$$dS = \frac{C_H}{T} dT \quad (11)$$

对于一般磁性材料,外加磁场一定时,温度越高,磁化强度越小,所以 $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P}$ 恒为负值,因此在绝热一等压过程中,当对材料磁化时 $dH>0$,则 $dT>0$,材料升温;反之退磁时 $dH<0$,则 $dT<0$,材料降温。在等温一等压过程中,当对材料磁化时 $dH>0$,则 $dS<0$,材料的磁熵降低并放出热量;反之退磁时 $dH<0$,则 $dS>0$,材料的磁熵升高并吸收热量。从(9)和(10)式中可以看出来,磁制冷材料要想获得较大的温变和熵变,可以通过两条途径,其一需要尽可能高的外加磁场,其二要求磁制冷材料本身要有较大的磁化强度对温度的变化量。同时式(9)、(10)和(11)也提供出测量等温磁熵变 $|\Delta S_m|$ 和绝热温变 ΔT_{ad} 的方法,只要通过实验测得 $M(T,H)$ 及 $C_H(H,T)$,就可以计算出等温磁熵变 $|\Delta S_m|$ 和绝热温变 ΔT_{ad} 。

2 磁制冷材料的选择依据

磁制冷材料的磁制冷能力由磁热效应(MCE)的大小所决定,衡量材料磁热效应的参数一般用等温磁熵变 $|\Delta S_m|$ 或绝热温变 ΔT_{ad} 来表示,在相同外加磁场条件下,若 $|\Delta S_m|$ 或 ΔT_{ad} 越大,则该材料的磁热效应就越大,磁制冷能力就越强。

对(10)式进行积分得等温熵变

$$\Delta S_m(T,H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (12)$$

参照磁学^[4]有关知识,可知

$$M(T,H) = Ng_J \mu_B J B_J(\alpha)$$

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right)$$

$$\alpha = \frac{g_J \mu_B J H}{k_B T}$$

式中 N 为单位体积的磁性原子数, g_J 为朗德因子, J 为全角动量, $B_J(\alpha)$ 为布里渊函数, μ_B 为玻尔磁子, k_B 为玻尔兹曼常数。

当 $T \rightarrow T_c$ 时, $\alpha \ll 1$,将 $B_J(\alpha)$ 展开成级数,只取到第二项

$$\begin{aligned} B_J(\alpha) &= \frac{2J+1}{2J} \left[\frac{1}{(2J+1)\alpha} + \frac{1}{3} \frac{2J+1}{2J} \alpha \right] \\ &\quad - \frac{1}{2J} \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3} \frac{\alpha}{2J} \right] \\ &= \frac{\alpha J+1}{3J} \end{aligned}$$

因此式(12)可简化为

$$\begin{aligned} \Delta S_m(T,H) &= \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \\ &= -\frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)H^2}{6k_B(T-T_c)^2} \end{aligned} \quad (13)$$

由方程(13)可见, T 趋近于 T_c 时, $\Delta S_m(T,H)$ 将取得极大值,即在居里点附近可获得较大的等温磁熵变 $|\Delta S_m|$ 值。并且,若要获得高的磁熵变,则相应的 H, g_J, J 都应较大。因此,磁熵变的大小不但决定于外加磁场 H ,还与材料的磁学参数 g_J, J 等密切相关。

对(9)式进行积分得绝热温变

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \left(\frac{T}{C_H}\right) \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH = - \frac{T}{C_H} \Delta S_m(T,H) \quad (14)$$

当 $T \rightarrow T_c$ 时,将方程(13)代入方程(14)可得

$$\begin{aligned} \Delta T_{ad} &= - \int_0^H \left(\frac{T}{C_H}\right) \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH \\ &= - \frac{T}{C_H} \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)H^2}{6k_B(T-T_c)^2} \end{aligned} \quad (15)$$

由方程(15)可见, T 趋近于 T_c 时,绝热温变 ΔT_{ad} 将取得极大值,即在居里点附近磁比热 C_H 越小,消耗于晶格热运动的能量越小,获得的退磁降温也就越大。但是,从另一个角度考虑,在同样的 ΔT_{ad} 时,磁比热越大,热交换性能越好,磁制冷性能越好。因此,对磁比热 C_H 应综合考虑其对制冷能力及热交换两方面的影响。另外,绝热温变的大小还与外加磁场 H 、磁学参数 g_J, J 等密切相关。

3 结论

1. 对于同一种磁制冷材料而言,外加磁场 H 越大,材料的磁热效应就越大。

2. 为了获得足够大的等温磁熵变 $|\Delta S_m|$ 或绝热温变 ΔT_{ad} ,宜选用 J, g_J 因子较大即磁矩较大的磁性材料作为磁制冷材料。

3. 对于材料的磁比热 C_H ,应考虑其对制冷能力及热交换两方面的影响, C_H 越小,获得的绝热温变 ΔT_{ad} 也就越大,但热交换性能越差。

参考文献:

- [1] Brück E, Tegus O, et al. Magnetic refrigeration - towards room - temperature applications [J]. Physics B, 2003, 327, 431-437.
- [2] Fengxia Hu, Baogen Shen, Jirong Sun, et al. Very large

- magnetic entropy change near room temperature in $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80 (5): 826-828.
- [3] Wada H, Morikawa T, et al. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ in the vicinity of first-order magnetic transition [J]. Physics B, 2003, 328, 114-116.
- [4] 戴道生, 钱昆明. 铁磁学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 50-52.

Magnetocaloric Effect and Selection Principle of Magnetic Refrigeration Materials

WU Zhong-wang¹, XU Lai-zi², HUANG Jiao-hong², LIU Jin-rong², JIN Pei-yu², QIU Ju-feng²

(1. Materials Science and Engineering School, UST Inner Mongolia, Baotou 014010, China;

2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: Magnetocaloric effect in magnetic refrigeration has been analyzed by using thermodynamic theory. The formulae of magnetic entropy change $|\Delta S_m|$ and adiabatic temperature change ΔT_{ad} have been deduced. The selection principle of magnetic refrigerant materials has been given.

Key words: magnetic refrigeration; magnetocaloric effect; adiabatic temperature change

第三届《稀土》杂志优秀论文揭晓

为了不断提高杂志质量,提高科技论文质量水平,鼓励科技工作者发表高水平的学术论文,2007年7月,《稀土》杂志编辑部组织有关专家对2001年~2006年期间在《稀土》杂志上发表的670多篇原创性学术论文进行认真讨论与评判,按照论文是否具有科学性、创新性和探索性,论文是否论点明确、论据可靠,论证严谨,结论正确;论文撰写是否规范,文字是否通顺、流畅、精炼几个方面作为评选标准,最后评选出9篇优秀论文作为第三届《稀土》杂志优秀论文。并颁发证书,以资鼓励。入选第三届《稀土》杂志优秀论文如下(排名不分先后)。

- (1) 包头稀土研究院,温永春,赵增祺,江丽萍等:粘接 Terfenol-D 磁致伸缩材料制备工艺研究(2006年第3期);
- (2) 东北大学,于会文,刘奎仁,王红伟等:微波烧结制备 Sm 掺杂 TiO_2 光催化材料与催化性能表征(2006年第3期);
- (3) 烟台正海磁性材料有限公司,谢宏祖,闫建明,洪光伟:强脉冲磁场在 NdFeB 生产中的应用(2006年第2期)。
- (4) 佛山大学化学系,卢维奇,刘金云:铈或铈掺杂 TiO_2 光催化陶瓷及其自洁净抗菌性能研究(2006年第1期);
- (5) 北京科技大学,林勤,郭锋,张路明等:镧在碳锰纯净钢中合金化作用的研究(2005年第5期);
- (6) 吉林大学,王安平,孙彦彬,邱关明:燃烧法合成稀土纳米长余辉发光材料 $\text{SrO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (2005年第1期);
- (7) 东北大学,杨辉,柴天佑:多元稀土萃取平衡分配模型研究(2003年第6期);
- (8) 安徽农业大学,章健,承河元,张自立:稀土积累与水稻白叶枯病发生发展的关系研究(2002年第6期);
- (9) 包头天骄清美稀土抛光粉有限公司,黄绍东,刘铃声,李学舜等:光学玻璃抛光用稀土抛光粉的制备(2002年第6期)。

《稀土》编辑部