

一级相变材料 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 的热磁发电性能*

毕力格 特古斯† 伊日勒图 石海荣

(内蒙古自治区功能材料物理与化学重点实验室, 内蒙古师范大学, 呼和浩特 010022)

(2011年6月24日收到; 2011年8月10日收到修改稿)

本文报道把热能直接转换电能的热磁发电技术所用一级相变新材料 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 的磁性和热磁发电性能. 用高能球磨机合金化技术和固相烧结合成方法制备了 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物. 磁性测量结果表明, 该化合物呈现从铁磁状态变为顺磁状态的一级相变, 居里温度为 337 K, 并伴随巨大的磁化强度的变化. 根据该材料的这一特性, 设计制作了热磁发电演示装置, 测定了热流引起材料的相变而产生的电流, 并研究了固定磁场中热致磁转变产生的电流随热流温度和样品质量的变化. 研究结果表明 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物具有很好的热磁发电性能, 可作为热磁发电材料.

关键词: 过渡金属化合物, 一级相变, 热磁发电

PACS: 71.20.Be, 75.30.Kz, 84.60.Rb

1 引言

目前, 大多数热机的效率约为 30%, 而 70% 的热能以废热的形式浪费. 所以, 如何把这部分废热的再利用已成为余热发电研究的焦点. 热磁发电是把热能直接转换电能的一种新兴的热-电技术, 可应用于余热发电. 热源可用太阳能和工业废热. 所以, 热磁发电对电力企业的能源效率的提高、节能减排具有重要意义. 上世纪 50 年代 Strauss^[1] 和 Elliott^[2] 等人提出热磁发电的基本思路, 80 年代 Solomon 等人进一步研究了热磁发电^[3]. 但由于可用材料的性能问题, 未能实现这项技术的实际应用. 后来很少见关于热磁发电的报道. 近年来, 在探索室温磁热效应材料中, 特古斯^[4] 发现了 $\text{MnFe}(\text{P}, \text{As})$ 化合物的巨大室温区磁热效应, Cam Thanh^[5] 等人和 Song 等人^[6] 报道了用 Si 替代 As 的 $\text{MnFe}(\text{P}, \text{Si})$ 系列化合物的磁热效应. 最近, 我们发现 $\text{MnFe}(\text{P}, \text{Si})$ 系列化合物恰好能满足热磁发电的要求, 即相变点附近材料的磁化强度具有巨变. 我们研制了一台热磁发电演示仪, 成功演示了 $\text{MnFe}(\text{P}, \text{Si})$ 化合物的热磁效应. 本文报道一级相

变磁热效应材料 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 的制备工艺、物相表征、磁性以及根据该化合物相变特性设计制作的热磁发电装置及其热磁发电的性能.

2 理论与实验方法

发电机的形式很多, 但是工作原理都基于电磁感应定律, 即当闭合回路的磁通改变时, 电路中产生电流. 热磁发电是线圈和磁场都不动, 而利用线圈中工作物质磁化强度变化来引起线圈内的磁通变化而产生感应电流.

图 1 为热磁发电原理示意图. 热流流过材料室, 使材料温度上升到居里点时, 材料从铁磁相转变为顺磁相. 当材料的这一相变为一级相变时, 材料的磁化强度在很短的时间内变为很小, 使得通过线圈的磁通瞬间巨变, 从而导致线圈里产生感应电动势. 感应电动势 E 可表示为

$$E = -N \frac{\Delta\Phi}{\Delta t}, \quad (1)$$

其中 N 为线圈匝数, $\Delta\Phi$ 为线圈磁通量变化, Δt 为磁通变化所用时间.

本文选用材料为 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物,

* 内蒙古自治区自然科学基金重点项目 (批准号: 20080404ZD01), 国家自然科学基金 (批准号: 50961010) 资助的课题.

† E-mail: tegusph@imnu.edu.cn

其磁化强度 M 和磁感应强度 B 的关系为

$$B = \mu_0(H + M), \quad (2)$$

其中 μ_0 为真空磁导率, H 为外加磁场. 所以, 线圈中感应电流大小为

$$I = -\frac{\mu_0 N S}{R} \frac{dM}{dt}, \quad (3)$$

其中 S 是线圈横截面积, R 是线圈总电阻. 相反, 当已经加热到顺磁态的材料再通过冷流降温时, 材料从顺磁态变为铁磁态, 同样产生感应电流.

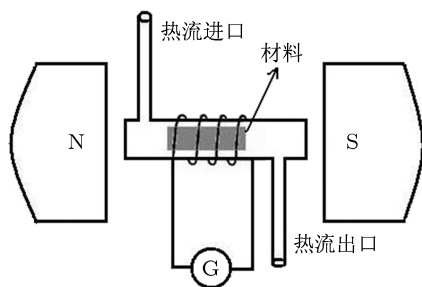


图1 热磁发电原理示意图

基于上面热磁发电原理, 我们设计制作了测试热磁发电性能的简易装置. 该模型装置的组成部分如下:

1) 磁场系统: 磁场是发电机必不可少的核心组成. 这里用 VARIANE-2903 型电磁铁来产生磁场. 两个磁极间距为 65 mm, 横截面积为 $1.835 \times 10^4 \text{ mm}^2$. 磁极间磁场分布用 HLD-BC-II 型数字特斯拉计测定. 磁场的作用是使材料饱和磁化.

2) 感应线圈: 在耐高温的塑料管上绕制匝数为 $N = 1500$ 的螺旋管式线圈, 所用导线是直径为 0.2 mm 的漆包铜线. 线圈尺寸和参数为: 线圈内径 $d = 46 \text{ mm}$, 长度 $L = 26 \text{ mm}$, 电阻 $R = 167.2 \Omega$.

3) 热源: 采用家用热水器作为热源, 其最高温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$. 工业余热的温度大多数在这个温度附近. 用数字温度表显示热源温度. 热源的作用是提供热流. 冷源用自来水.

用高能球磨和高温粉末烧结法合成了 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物. 所用原料纯度分别为锰片 (99.9%)、铁粉 (99.8%)、红磷块 (99.999%)、硅块 (99.99%). 在 1373 K 的高温下烧结 2 h, 最后将样品随炉冷却到环境温度. 用 Philips 1830 型 X 射线衍射仪测定了样品的物相结构. 样品的磁性能采用 Lakeshore 7407 型振动样品磁强计进行测量. 用微安表检测线圈内所产生的感应电流. 电流表的测量范围为 0—1500 μA .

3 结果及分析

3.1 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物的结构特性

图 2 为 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物的室温 X 射线衍射谱. X 射线衍射结果表明, 该化合物形成空间群为 $P-62m$ 的 Fe_2P 型六角结构, 晶格常数为 $a = 0.6186 \text{ nm}$, $c = 0.3318 \text{ nm}$. 此外含有少量 Mn_5Si_3 型杂相 (图中箭头表示).

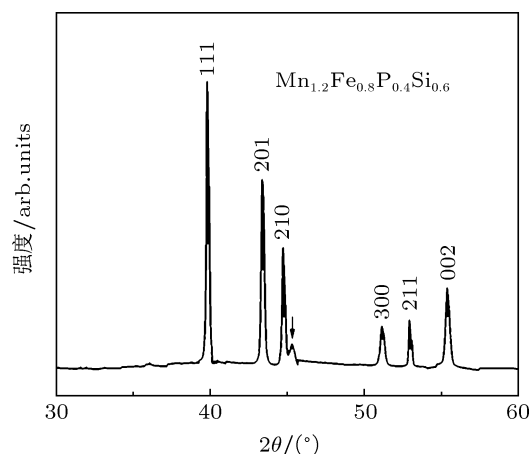


图2 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物的室温 X 射线衍射图

3.2 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物的磁性

图 3 为 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物在外场为 50 mT 下的 $M-T$ 曲线. 由此确定该化合物的居里温度 (T_C) 为 337 K.

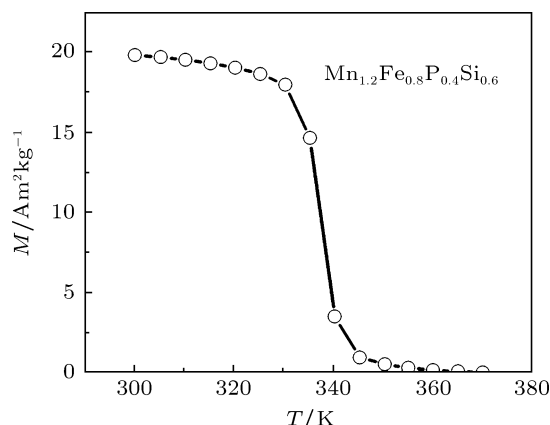


图3 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ 化合物在 50 mT 下的 $M-T$ 曲线

图 4 为该化合物在 T_C 附近的等温磁化曲线. 根据朗道相变理论, 在居里温度附近, 样品的磁化强度 (M) 与磁场强度 (H) 之间的关系可用下式表示:

$$\alpha + \beta M^2 = \mu_0 H / M, \quad (4)$$

其中 α 和 β 为朗道系数. 作样品的 M^2 - $\mu_0 H/M$ (Arrott 图) 曲线时, β 表示其斜率.

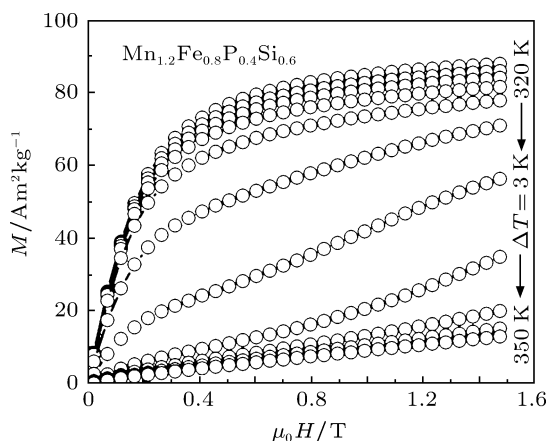


图4 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.4}Si_{0.6}$ 化合物在 T_C 附近的等温磁化曲线

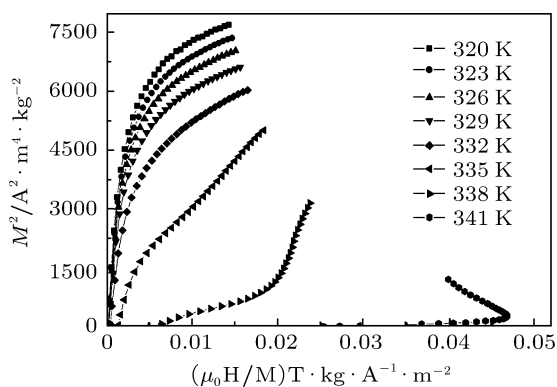


图5 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.4}Si_{0.6}$ 化合物 Arrott 曲线图

根据巡游电子 s-d 模型 [7], 通过斜率符号的正负可以确定样品的磁相变类型. 若 β 全部为正, 则表示材料经历二级相变; 若 β 有负, 则表明材料的相变为一级相变. 图 5 为该化合物的 Arrott 曲线图, 从图可知, β 有部分为负, 所以该化合物经历的是一级相变.

3.3 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.4}Si_{0.6}$ 化合物的热磁发电性能

将 50 g 颗粒状的 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.4}Si_{0.6}$ 化合物装入螺旋管空间中, 通过热流改变其温度, 测得化合物在不同热流温度下所产生的感应电流, 结果示于图 6.

由图 6 可知, 随着热源温度的提高电流逐步增加. 当热流温度高于材料的居里温度时, 线圈中电流仍具有上升趋势, 表明热流温度高时材料温度变化快, 从而导致磁通量的快速变化. 图 7 中给出了

热流温度为 350 K (77 °C) 时, 线圈中感应电流随样品质量的变化关系. 由此可知, 线圈中感应电流随样品量以 1.25 mA/kg 比率线性增加. 本研究结果表明: 利用一级相变磁性材料的相变特性, 实现热磁发电是可行的. 虽然本实验条件下, 观察到的感应电流较小, 但通过改进测试装置中线圈空间大小, 放入大量样品, 可获得大电流. 另外, 磁性材料与热流之间的热传递也是提高热 - 电转换的重要因素. 这些技术问题有待进一步研究.

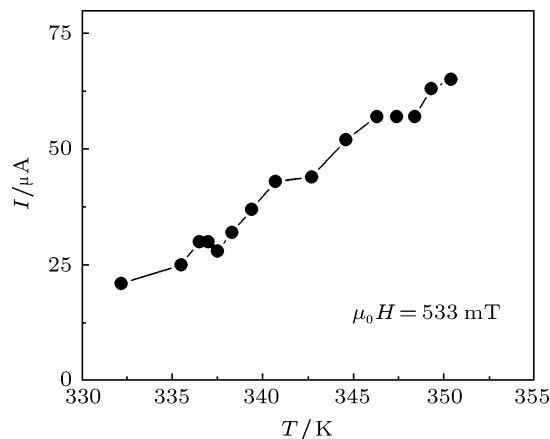


图6 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.4}Si_{0.6}$ 化合物在不同热流温度下产生的感应电流

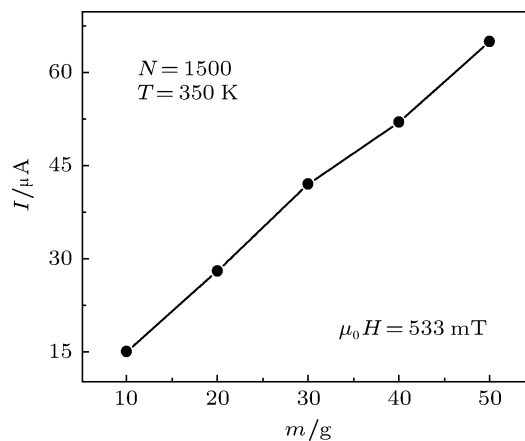


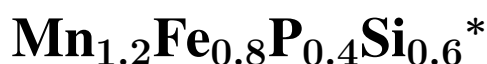
图7 不同质量 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.4}Si_{0.6}$ 化合物产生的感应电流

4 结论

$Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.4}Si_{0.6}$ 系列化合物是一种新型热磁发电材料. 本文研究结果证明利用余热热磁发电是可行的. 虽然本项工作还处于探索研究阶段, 但可以预测本发明将在利用余热热磁发电中具有广泛的应用前景.

- [1] Strauss H E 1959 *J. Appl. Phys.* **30** 1622
 [2] Elliott J F 1959 *J. Appl. Phys.* **30** 1774
 [3] Solomon D 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 915
 [4] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
 [5] Cam Thanh D T, Brück E, Trung N T, Klaasse J C P, Buschow K H J, Ou Z Q, Tegus O, Caron L 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B318
 [6] Song L, Wang G F, Ou Z Q, Haschaolu O, Tegus O, Brück E, Buschow K H J 2008 *J. Alloy. Compd.* **474** 388
 [7] Liu G J, Sun J R, Shen J, Gao B, Zhang H W, Hu F X, Shen B G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032507

Thermomagnetic power generation performance of first-order phase transition material



Bi Li-Ge O. Tegus[†] Yi Riletu Shi Hai-Rong

(Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

(Received 24 June 2011; revised manuscript received 10 August 2011)

Abstract

In this paper, we report on the magnetism and the thermomagnetic power generation performance of a first-order phase transition material $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$, which can be used for thermomagnetic power generation that turns heat directly into electricity. The compound is synthesized by using the high-energy ball milling and solid state reaction method. Magnetic measurements show that the compound undergoes a ferromagnetic-to-paramagnetic first-order phase transition at 337 K, accompanied by a giant magnetization change. According to this feature of the material, we design a demonstration device for thermomagnetic power generation, and study the electric current generated by heat induced phase transition. The current increases with the increase of the heat-flow temperature and the mass of material. This study shows that the $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ compound possesses the high performance of thermomagnetic power generation.

Keywords: transition-metal compounds, first-order phase transition, thermomagnetic power generation

PACS: 71.20.Be, 75.30.Kz, 84.60.Rb

* Project supported by the Inner Mongolia Province Natural Science Foundation (Grant No. 20080404ZD01), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50961010).

[†] E-mail: tegusph@imnu.edu.cn