



(19) **RU** (11) **2 177 124** (13) **C1**
(51) МПК⁷ **F 25 В 21/00, 9/00, С 09 К 5/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000113176/06, 29.05.2000

(24) Дата начала действия патента: 29.05.2000

(46) Дата публикации: 20.12.2001

(56) Ссылки: US 5381664 А, 17.06.1995. US 5435137 А, 25.07.1995. US 5641424 А, 24.06.1997. SU 1746161 А, 07.07.1992. SU 1021889 А, 07.06.1983.

(98) Адрес для переписки:
142150, Московская обл., Подольский р-н,
Краснопахарский с/о, д. Раево, 25, ООО
"Перспективные магнитные технологии и
консультации"

(71) Заявитель:
Общество с ограниченной ответственностью
"Перспективные магнитные технологии и
консультации"

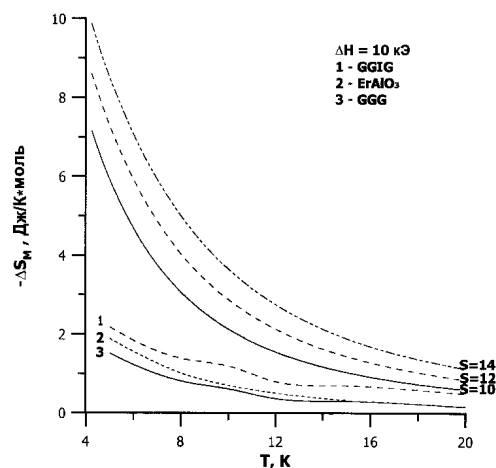
(72) Изобретатель: Губин С.П.,
Звездин А.К., Мищенко А.С., Спичкин
Ю.И., Тишин А.М.

(73) Патентообладатель:
Общество с ограниченной ответственностью
"Перспективные магнитные технологии и
консультации"

(54) РАБОЧЕЕ ТЕЛО МАГНИТНОЙ ХОЛОДИЛЬНОЙ МАШИНЫ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к холодильной технике и может быть использовано в магнитных холодильных машинах, работающих в области температур ниже 30 К. Рабочее тело магнитной холодильной машины представляет собой суперпарамагнитный материал на основе магнитных полиядерных комплексов переходных металлов. Такой материал характеризуется высоким значением изменения магнитной части энтропии под действием магнитного поля, что необходимо для повышения эффективности работы магнитных холодильных машин в области температур ниже 30 К. 3 з.п. ф-лы, 1 ил.





(19) **RU** (11) **2 177 124** (13) **C1**
 (51) Int. Cl.⁷ **F 25 B 21/00, 9/00, C 09 K 5/14**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2000113176/06, 29.05.2000

(24) Effective date for property rights: 29.05.2000

(46) Date of publication: 20.12.2001

(98) Mail address:
 142150, Moskovskaja obl., Podol'skij r-n,
 Krasnopakharskij s/o, d. Raevo, 25, OOO
 "Perspektivnye magnitnye tekhnologii i
 konsul'tatsii"

(71) Applicant:
 Obshchestvo s ogranichennoj
 otvetstvennost'ju "Perspektivnye magnitnye
 tekhnologii i konsul'tatsii"

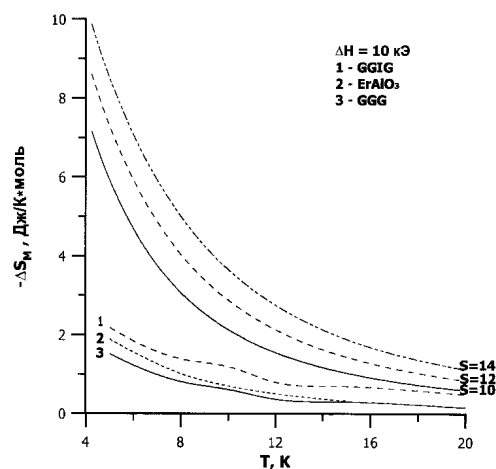
(72) Inventor: Gubin S.P.,
 Zvezdin A.K., Mishchenko A.S., Spichkin
 Ju.I. , Tishin A.M.

(73) Proprietor:
 Obshchestvo s ogranichennoj
 otvetstvennost'ju "Perspektivnye magnitnye
 tekhnologii i konsul'tatsii"

(54) WORKING FLUID OF MAGNETIC REFRIGERATING MACHINE ON BASE OF MAGNETIC POLYNUCLEAR COMPLEXES

(57) Abstract:

FIELD: refrigeration equipment.
 SUBSTANCE: working fluid of magnetic
 refrigerating machine operating in
 temperature range lower than 30K represents
 superparamagnetic material on base of
 magnetic polynuclear complexes of transition
 metals. Such material features high change
 value of magnetic part of entropy by action
 of magnetic field. It provides high
 efficiency operation of magnetic
 refrigeration machines in temperature range
 lower than 30K. EFFECT: enhanced efficiency
 of refrigerating machines with such working
 fluid. 4 cl, 1 dwg



Использование: низкотемпературные рефрижераторы, работающие на основе магнитокалорического эффекта.

Сущность изобретения: рабочее тело выполнено из суперпарамагнитного материала на основе полиядерных магнитных комплексов переходных металлов.

Изобретение относится к холодильной технике и может быть использовано в магнитных холодильных машинах, работающих в области температур ниже 30 К.

Известно рабочее тело магнитной холодильной машины, работающей в области температур ниже 20 К, представляющее собой гадолиний галлиевый гранат ($Gd_3Ga_5O_{12}$), являющийся выше температуры 0,8 К парамагнетиком [1]. Однако такой материал имеет недостаточную величину изменения магнитной части энтропии под действием магнитного поля ΔS_M , являющуюся основным параметром при оценке пригодности материала для нужд магнитного охлаждения. Это ведет к недостаточной эффективности охлаждения и низкой эффективности известных магнитных холодильных машин, работающих ниже температуры 20 К, в целом. Необходимо также отметить сложность получения и дороговизну этого материала.

Наиболее близким к изобретению является способ магнитного охлаждения с помощью суперпарамагнетика, изложенный в патенте США N 5381664 [2]. В этом патенте было обосновано явление возрастания величины магнитокалорического эффекта в суперпарамагнитной системе. В качестве такой системы было предложено использовать материал, состоящий из магнитных частиц с предпочтительным размером 1-1000 нм. Суперпарамагнитный материал использовался в магнитной холодильной машине с возвратно-поступательным или вращательным движением рабочего тела в области магнитного поля с целью его переменного намагничивания и размагничивания. Однако не были указаны какие-либо конкретные примеры и характеристики частиц, используемых в рабочем теле, и термодинамические параметры, характеризующие его пригодность для магнитного охлаждения.

Цель данного изобретения - повышение эффективности магнитных холодильных машин, работающих в области температур ниже 30 К.

Поставленная цель достигается тем, что рабочее тело магнитной холодильной машины выполнено из материала на основе магнитных полиядерных комплексов переходных металлов. Способы получения магнитных полиядерных комплексов описаны в литературе (см., напр. [4]). Полиядерные комплексы переходных металлов представляют собой макромолекулы размером ~2-5 нм, включающие в себя значительное число магнитных ионов (например, 3d-металлы Mn, Fe, Ni), имеющие внутримолекулярное магнитное упорядочение и характеризующиеся значительным суммарным спином и магнитным моментом. Так, спин S молекул окиси ацетата Mn_2 ($[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$) равен 10, что соответствует магнитному моменту молекулы $\mu \sim 20,5 \mu_B$ [3], а спин молекулы

Mn_{10} ($[Mn_{10}O_4(biphen)_4Cl_{12}]$) имеет величину $S = 14$ [5]. Теоретические оценки показывают, что возможно существование устойчивых полиядерных комплексов марганца с суммарным магнитным моментом молекулы $40 \mu_B$, что соответствует спину 20 [6, 7]. Материалы на основе известных магнитных полиядерных комплексов проявляют суперпарамагнитные свойства при температуре выше ~3-4 К. Внутримолекулярное магнитное упорядочение и, следовательно, большой магнитный момент молекулы сохраняется вплоть до 30 К. Межмолекулярные магнитные взаимодействия малы, что приводит к низким температурам Кюри и суперпарамагнитному поведению системы из полиядерных магнитных комплексов в области температур выше 3-4 К. Известно [2], что суперпарамагнитная система характеризуется значительно большим, чем обычный парамагнетик, изменением магнитной части энтропии. Это обстоятельство в сочетании с большим значением спина суперпарамагнитной частицы (полиядерного комплекса) обеспечивает высокие значения ΔS_M в области температур ниже 30 К, значительно большие, чем у известных в настоящее время галлиевых гранатов редкоземельных металлов ($R_3Ga_5O_{12}$). На фиг. 1 приведены расчетные данные по изменению магнитной части энтропии для окиси ацетата Mn_{12} ($S = 10$) и Mn_{10} ($S = 14$), а также для сравнения экспериментальные данные для $ErAlO_3$ [8], гадолиний галлиевого граната (GGG) [1, 9] и гадолиний галлиевого граната, легированного железом (GGIG) [8]. Видно, что абсолютная величина ΔS_M в материалах на основе полиядерных магнитных кластеров значительно выше, чем в известных и считающихся перспективными на сегодняшний день в области температур ниже 20 К материалах.

Кроме того, магнитные полиядерные комплексы характеризуются монодисперсностью и совершенством внутренней структуры, что важно для обеспечения однородности магнитных свойств в рабочем теле. Они могут быть достаточно легко встроены в немагнитный высокопористый носитель типа Al_2O_3 или SiO_2 , а также полимерные матрицы (полиэтилен, тефлон и т.п.). Последнее весьма важно для работы магнитных холодильных машин, где для эффективного теплообмена необходимо обеспечить контакт хладагента с возможно большей поверхностью рабочего тела и при этом возможно нежелательное истирание порошка рабочего тела при контакте частиц друг с другом и унос мельчайших частиц с потоком хладагента.

Предлагаемое рабочее тело может применяться в магнитных холодильных машинах, работающих до температур 4,2 К и ниже, а также в установках, предназначенных для получения жидкого гелия.

Источники информации

1. Nakuraku Y., Ogata H. - J. Appl. Phys., 1985, v. 24, N 11, 1548.
2. Патент США N 5381664, 17 января 1995.
3. Barra A.L., Gatteschi D., Sessoli R. Phys. Rev. B, 1997, v. 56, N 13, 8192.

4. Sessoli R., Tsai H.L., Schake A.R., Wang S., Vincent J.B., Folting K., Gatteschi D., Christou G., Hendrickson D.N. - J. Am. Chem. Soc., 1993, v. 115, 1804.
5. Goldberg D.P., Caneschi A., Lippard S.J.-J. Am. Chem. Soc., 1993, v. 115, 9299.
6. Pederson M. R. , Reuse F., Khanna S.N. - Phys. Rev. B, v. 58, N 9, 5632.
7. Nayak S.K., Jena P.-Phys. Rev. Lett., 1998, v. 81, N 14, 2970.
8. Kimura H., Numazawa T., Sato M., Ikeya T., Fukuda T. - J. Appl. Phys. , 1995, v. 77, 1.
9. Shull R. D. , McMichael R.D., Ritter J.J. - Nanostructured Mater., 1993, v. 2, 205.

Формула изобретения:

1. Рабочее тело магнитной холодильной машины, представляющее собой магнитный порошкообразный материал, отличающееся тем, что в качестве магнитного материала используются суперпарамагнитные

полядерные комплексы переходных металлов.

2. Рабочее тело магнитной холодильной машины по п.1, отличающееся тем, что упомянутые полядерные комплексы содержат 3d переходные металлы, такие как Fe, Ni, Mn, Cr, редкоземельные 4f металлы, такие как Nd, Gd, Tb, Tm, или их смеси.

3. Рабочее тело магнитной холодильной машины по п.1, отличающееся тем, что упомянутые полядерные комплексы переходных металлов используются в свободном виде.

4. Рабочее тело магнитной холодильной машины по п.1, отличающееся тем, что упомянутые полядерные комплексы переходных металлов нанесены на немагнитные носители, как неорганические (Al_2O_3 , SiO_2 и т.п.), так и полимерные (полиэтилен, тефлон и т.п.).

20

25

30

35

40

45

50

55

60