

Refrigeración magnética: análisis del modelo de electrones localizados

*John Jairo Hoyos Quintero**, *Juan Esteban Velásquez***,
*Farid Chejne****, *Alan Hill*****

(Recibido el 4 de marzo de 2005. Aceptado el 24 de junio de 2005)

Resumen

La refrigeración magnética es una de las tecnologías con mayor potencial comercial. Reduce el consumo de energía en los sistemas de refrigeración y el impacto ambiental provocado por los gases de invernadero. En este artículo se presentan los aspectos fundamentales del efecto magnetocalórico. También se analiza la aplicación real del modelo de electrones localizados a la refrigeración magnética. En la vecindad de la temperatura de transformación magnética, el modelo sólo sirve para describir el comportamiento cualitativo del efecto magnetocalórico.

----- *Palabras clave:* refrigeración magnética, efecto magnetocalórico, ley de Curie-Weiss.

Magnetic refrigeration: analysis located electron model

Abstract

Magnetic refrigeration is a technology with great commercial potential. Energy consumption and environmental impact associated with this technology are lower than those from conventional refrigeration systems. This paper presents the main aspects of the theory of the magnetocaloric effect. In addition, the application of the located electron model to magnetic refrigeration is analyzed. The model permits just a qualitative description of the behaviour of magnetocaloric effect in the vicinity of the magnetic transformation temperature.

----- *Key words:* magnetic refrigeration, magnetocaloric effect, Curie-Weiss law.

* Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Carrera 80 N.° 65-223, M3-320. Teléfono: (574) 351 01 03. jjhoyos@unalmed.edu.co.

** Colorquímica. juanesv@epm.net.co.

*** Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. fchejne@unalmed.edu.co.

**** Universidad Pontificia Bolivariana. Circulas 1 N.° 70-01, bloque 7. Teléfonos: (574) 412 52 46, extensión 9802. Fax: (574) 411 12 07. iet@upb.edu.co.

Introducción

La refrigeración magnética se constituye en una tecnología muy importante debido a sus ventajas energéticas y ambientales frente a los sistemas convencionales. Reduce la emisión de CO_2 , no utiliza químicos peligrosos como el amoníaco o gases de invernadero y alcanza eficiencias de Carnot que oscilan entre el 60 y el 90% mientras la eficiencia máxima de los sistemas convencionales es del 40% [1].

El laboratorio Ames y la Corporación Astronáutica de Estados Unidos demostraron la viabilidad de la refrigeración magnética. En 1997 operaron un refrigerador magnético recíprocante a temperatura ambiente por más de 1.500 horas con poder de enfriamiento de 600 Watts. El dispositivo operó en un rango de temperaturas de 38 K con coeficientes de operación entre 6 y 15, mientras el coeficiente de los sistemas convencionales en condiciones similares está entre 1 y 3 [2].

En general las propiedades magnéticas de los átomos se deben a electrones desapareados los cuales se encuentran localizados o ambulantes, los ejemplos más comunes de materiales con capas de electrones incompletas corresponden a los metales de transición y los lantánidos, con los niveles 3d y 4f incompletos, respectivamente [3].

El modelo de momentos magnéticos localizados considera que cada átomo tiene un momento magnético fijo sin hacer consideraciones sobre la estructura electrónica. Este modelo permite describir el comportamiento de los materiales magnéticos mediante las leyes de Curie y Curie-Weiss. La mayoría de los materiales ferromagnéticos, específicamente el gadolinio cambian su orden magnético a paramagnético mediante una transformación de segundo orden que se puede describir mediante la ley de Curie-Weiss [4].

En este artículo se analiza la validez del modelo de electrones localizados en el cálculo del cambio de entropía magnética, comprobando la necesidad de calcular la entropía a partir de valores experimentales de la magnetización o capacidad de calor.

El efecto magnetocalórico

Los sistemas de refrigeración aprovechan el cambio en la entropía de un material debido a la variación de un parámetro externo como la presión o la magnetización para absorber y liberar energía. Los sistemas de refrigeración convencionales se fundamentan en el efecto elastocalórico (ECE). Este se define como la absorción o emisión de calor debido al cambio en la presión ejercida sobre un material en un proceso donde el campo magnético aplicado permanece constante. Por otra parte, el efecto magnetocalórico MCE se define como la absorción o emisión de calor cuando un material se somete al cambio de un campo magnético en un proceso donde la presión permanece constante [1].

En un proceso adiabático podría cambiar simultáneamente la presión y el campo magnético externo, originando el efecto magnetoelastocalórico (MECE). De acuerdo con el comportamiento del MCE y el ECE durante el proceso, en algunos materiales los efectos podrían adicionarse aumentando la capacidad de refrigeración mientras en otros se contrarrestarían.

Actualmente, no existen estudios sobre este fenómeno. La convención en los sistemas de refrigeración magnética es evitar al máximo los cambios de presión para desprestigiar el ECE y utilizar sólo el MCE. Sin embargo, el estudio del ECE en los lantánidos es de gran interés porque manifiestan valores importantes a temperaturas cercanas en las cuales se originan las transformaciones de fase magnética y estructural [5].

La aplicación de un campo magnético externo sobre un material ferromagnético, en un proceso adiabático a temperaturas cercanas a la temperatura transformación de fase magnética, disminuye la entropía magnética del material aumentando la entropía de retícula (aumenta la temperatura del material) para mantener la entropía del sistema constante. Si durante la aplicación o remoción del campo magnético externo el material intercambia calor con un medio externo, la temperatura permanece constante mientras la entropía cambia.

Existen dos tipos de efecto magnetocalórico en el cambio de orden magnético de paramagnético a ferromagnético de un material: El MCE asociado a las transformaciones magnéticas de segundo (convencional) y primer orden. En una transformación de fase magnética el cambio de orden magnético puede estar acompañado de un cambio en la composición química o en el tipo de estructura cristalina. Las de primer orden presentan un cambio discontinuo en el volumen y la entropía. Las de segundo orden presentan cambios discontinuos en la capacidad calorífica [1].

En los últimos años se ha intensificado la investigación sobre el MCE descubriendo materiales con grandes valores, especialmente compuestos formados por lantánidos y magnetitas. El gadolinio es uno de los materiales más ampliamente estudiados, tiene el mayor valor del MCE a temperatura ambiente. Antes del descubrimiento del gran efecto magnetocalórico en aleaciones de gadolinio-silicio-germanio ($Gd_5(Si_xGe_{1-x})$), el MCE se consideraba exclusivo de las transformaciones magnéticas de segundo orden, por lo tanto el material refrigerante (material magnetocalórico) tenía que tener un gran momento magnético asociado, restringiendo las investigaciones a compuestos conformados por lantánidos. No obstante, como en las transformaciones de primer orden el cambio de entropía magnética se concentra en un intervalo de temperaturas muy estrecho, se pueden encontrar grandes efectos magnetocalóricos en materiales que no contienen tierras raras ni grandes momentos magnéticos [6].

La diferencia entre las transformaciones magnéticas de primero y segundo orden es similar a la diferencia entre el enfriamiento a temperatura constante por evaporación de líquido y el enfriamiento por la simple expansión del gas.

La transformación magnética de primer orden y la evaporación del líquido utilizan la entalpía de transformación para incrementar su entropía en un proceso isotérmico, mientras la transformación de segundo orden y la expansión del gas no. La evaporación del líquido como forma de enfriar a temperatura constante es mucho más efectiva

porque el cambio de entropía es mucho mayor comparado con la expansión, aunque el rango de temperatura es significativamente menor en el caso de la ebullición del líquido comparado con un proceso de expansión de gas [7].

Actualmente se desconocen muchos aspectos sobre el efecto magnetocalórico y las complejas interacciones que ocurren durante las transformaciones magnéticas de orden magnético, por esto no se pueden predecir las propiedades magnéticas de todos los materiales magnetocalóricos por medio de modelos teóricos. Sin embargo existen aparatos para medir el efecto magnetocalórico en diferentes materiales y formas.

El MCE se estudia mediante tres técnicas, una directa y dos indirectas. De forma directa se puede calcular el cambio de temperatura adiabático midiendo la temperatura del material antes y después del cambio en la intensidad magnética. De forma indirecta se puede calcular tanto el cambio de temperatura adiabático como el cambio de entropía isotérmico a partir de los valores experimentales de la capacidad de calor o la magnetización en función de la temperatura y la intensidad magnética [8].

Modelo simple de electrones localizados

La mayoría de los materiales ferromagnéticos, específicamente el gadolinio cambian su orden magnético a paramagnético en una transformación de segundo orden que se puede describir mediante la ley de Curie-Weiss (ecuación 1) [9].

$$M = \frac{C}{T - \theta} H \quad (1)$$

C : constante de Curie (K).

θ : Temperatura de transformación magnética de segundo orden (K).

T : Temperatura del material ($T > \theta$).

H : Intensidad del campo magnético (A/m).

Aunque la ley de Curie-Weiss es válida para temperaturas mayores a la temperatura de transformación magnética, a temperaturas altas (cercas a la temperatura ambiente) la razón de cambio de la magnetización con respecto a la temperatura disminuye a medida que se aleja de la temperatura de transformación y se puede calcular a partir de la ley de Curie-Weiss tanto a temperaturas mayores a la de transformación magnética como a temperaturas menores.

La constante de Curie se puede calcular a partir de la ecuación 2 [10].

$$C = \frac{N\mu_o M_{eff}^2}{3k_B} * \frac{\rho}{PM} \quad (2)$$

donde N es el número de momentos magnético-atómicos por unidad de volumen, μ_o es la permeabilidad en el vacío, M_{eff} es el momento magnético efectivo, k_B es la constante de Boltzman, ρ es la densidad (se considera constante porque el cambio de volumen es despreciable), PM es el peso molecular.

El momento magnético efectivo M_{eff} se puede calcular de la ecuación 3, en ella μ_B es el magnetón de Bohr, J el momento magnético total, g_J es el factor de Lánde (ecuación 4) [10].

$$M_{eff} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (3)$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)$$

donde L es el momento magnético orbital total del átomo y S es el momento magnético total del átomo asociado al espín [10].

A presión constante y considerando un cambio de volumen despreciable, la entropía depende de la temperatura y la intensidad magnética (ecuación 5). Reemplazando la segunda ley de la termodinámica para procesos reversibles y la relación de Maxwell en la ecuación 5 se obtiene la ecuación 6 [1].

$$dS(T, H) = \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right) dH \quad (5)$$

$$dS(T, H) = \frac{C(T, H)}{T} dT + \left(\frac{\partial(\mu_o VM(T, H))}{\partial T} \right)_H dH \quad (6)$$

El cambio de entropía isotérmico se calcula reemplazando la ley de Curie-Weiss en la ecuación 6 [9]. De la ecuación 7 se obtiene que durante la magnetización el cambio de entropía es negativo, durante la desmagnetización es positivo y la magnitud del cambio es mayor a temperaturas cercanas a la temperatura de transformación.

$$\Delta S(T, H) = \mu_o V \left(\frac{C(H_{inicial}^2 - H_{final}^2)}{2(T - \theta)^2} \right) \quad (7)$$

Considerando un ciclo ideal sin generación de entropía, el flujo de calor se puede calcular a partir del cambio en la entropía magnética (ecuación 9) [11].

$$\partial Q(T, H) = T \mu_o V \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH = -T \mu_o V \left(\frac{CH}{(T - \theta)^2} \right) \quad (8)$$

$$Q(T, H) = T \mu_o V \left(\frac{C(H_{inicial}^2 - H_{final}^2)}{2(T - \theta)^2} \right) \quad (9)$$

Datos y resultados

El modelo desarrollado simula diferentes condiciones para el lantánido gadolinio. El gadolinio es considerado el mejor material magnetocalórico a temperatura ambiente. Se calcula el cambio de entropía en diferentes condiciones de temperatura e intensidad magnética tomando como base los datos de la tabla 1.

En el gadolinio el momento magnético atómico se debe exclusivamente al momento magnético de espín ($L = 0$). El factor de Lánde se calcula con la ecuación 10, al reemplazar los valores correspondientes al gadolinio en la ecuación 4 [10].

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - 0(0+1)}{2J(J+1)} = 2 \quad (10)$$

Reemplazando el factor de Lánde, el magneton de Bohr y el momento magnético total en la ecuación 3, se obtiene el momento magnético efectivo (ecuación 11).

Tabla 1 Datos base en la simulación [1].

Material	J	g _J	μ _o (J/(A ² m))	k _B (J/K)	μ _B (Am ²)	Peso molecular (g/mol)	θ (K)
Gadolinio	3,5	2	1,26 E-06	1,38 E-23	9,27 E-24	157,25	293

$$M_{eff} = (9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2)(2) \sqrt{3,5(3,5+1)} = 7,36 \quad (11)$$

El significado físico de N es el número de momentos magnéticos por unidad de materia, cada átomo equivale a un momento magnético (ecuación 12).

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{\text{momentos magnéticos}}{\text{mol}} \quad (12)$$

En algunos trabajos C se calcula a partir de la ecuación 13 [10].

$$C' = \frac{NM_{eff}^2}{3k_B} = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{(5,41 \cdot 10^{-45})}{3 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})} \frac{JK}{T^2 \text{mol}} = 78,76 \frac{JK}{T^2 \text{mol}} \quad (13)$$

Aunque en los sistemas de refrigeración magnética, se recomienda calcular el cambio de entropía por unidad de volumen (propiedad extensiva), las caracterizaciones más completas se asocian al cambio de entropía molar [12]. El cambio de entropía molar se calcula de la siguiente forma. Primero, se reemplaza la ecuación 13 en la ecuación 2, el resultado obtenido se reemplaza en la ecuación 7. Luego, como la entropía en la ecuación 7 es una propiedad extensiva, se divide por la masa y se multiplica por el peso molecular, para expresarla como propiedad molar intensiva (ecuación 14).

$$\Delta s(T,H) = \mu_o^2 \left(\frac{C'(H_{inicial}^2 - H_{final}^2)}{2(T-\theta)^2} \right) \quad (14)$$

$$\Delta s(T,H) = (1,26 \cdot 10^{-6})^2 \frac{T^2 m^2}{A^2} \left(\frac{78,76 \frac{JK}{T^2 \text{mol}} (H_{inicial}^2 - H_{final}^2)}{2(T-293K)^2} \right) \quad (15)$$

$$\Delta s(T,H) = (6,25 \cdot 10^{-11}) \frac{JKm^2}{A^2 \text{mol}} \left(\frac{(H_{inicial}^2 - H_{final}^2)}{(T-293K)^2} \right) \quad (16)$$

El cambio isotérmico en la entropía magnética se calcula para bajas, medias y altas intensidades magnéticas (la intensidad magnética inicial es nula), en función de la temperatura (figuras 1 y 2). Se calcula variando la temperatura desde 267 K hasta 317 K con un paso de 1 K para intensidades magnéticas de 10, 20, 30, 40 y 50 KOe (1 Oersted equivale a 79,58 A/m).

Si se considera un sistema de refrigeración magnética que opera a una frecuencia de un ciclo cada cinco segundos y un lecho magnético con 1 kg de gadolinio, se puede calcular el poder de enfriamiento a diferentes condiciones (figuras 3 y 4). A continuación se presenta un ejemplo a 292 K y 50 KOe (ecuación 17).

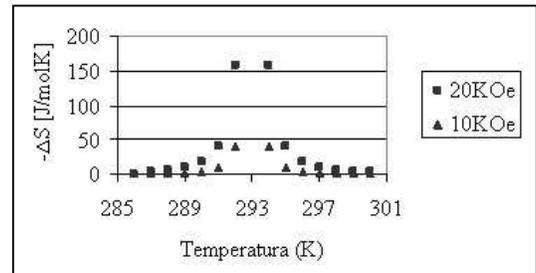


Figura 1 Cambio de entropía para bajas intensidades magnéticas [J/molK]

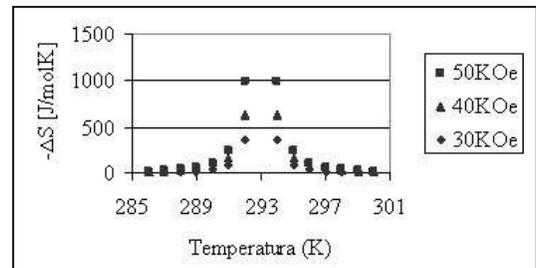


Figura 2 Cambio de entropía para intensidades superiores [J/molK]

$$Q = fT\Delta S = 292K * 1000 \frac{J}{molK} * 1Kg * \frac{1}{5segundos} * \frac{6,359mol}{Kg} = 371,36KW \quad (17)$$

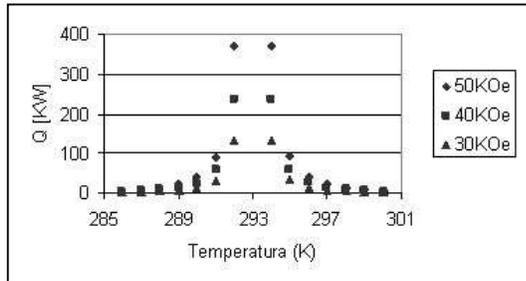


Figura 3 Poder de enfriamiento a bajas intensidades magnéticas

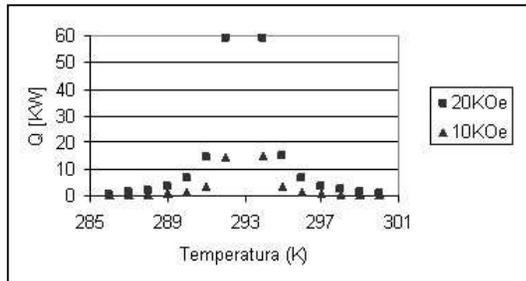


Figura 4 Poder de enfriamiento a intensidades superiores

Discusión

Este modelo es válido para los lantánidos considerando que sus propiedades magnéticas se deben a momentos magnéticos localizados con valores de la intensidad magnética suficiente para destruir el antiferromagnetismo. Sin embargo no se aplica a materiales con momentos magnéticos no localizados donde los electrones se mueven libremente por el material como algunos metales de transición 3d ni a materiales cuyo comportamiento no se rige por la ley de Curie-Weiss. Es importante anotar que los valores tan altos de la potencia (mil veces superiores a los reportados para prototipos de refrigeradores magnéticos) se debe al comportamiento asintótico en la vecindad de la temperatura de transformación.

Al calcular el cambio de entropía isotérmico se observa la dependencia del cambio de entropía

con relación a la temperatura e intensidad magnética, dependiendo proporcionalmente de la magnitud del campo magnético aplicado e inversamente proporcional a la temperatura (figuras 1 y 2). Durante la magnetización el cambio de entropía es negativo, durante la desmagnetización es positivo y la magnitud del cambio es mayor a temperaturas cercanas a la de transformación.

Los valores obtenidos para el cambio de entropía isotérmica son muy superiores a los valores medidos experimentalmente en la vecindad de la temperatura de transformación. Por lo tanto, sólo sirve para describir el comportamiento de la entropía de forma cualitativa. Por ejemplo, para un cambio en la intensidad magnética de 5 teslas (50 KOe) a temperatura de Cuire (293 K) el valor obtenido con el modelo es superior a 1.000 J/molK, mientras el valor experimental reportado es 1,6 J/molK [12].

En 1997 el laboratorio Ames operó un refrigerador magnético en condiciones similares a las empleadas en la simulación, los valores del poder de enfriamiento son sustancialmente diferentes. Trabajando con intervalos de temperatura alrededor de la temperatura de Curie, el máximo poder de enfriamiento fue del orden de 600 Watts para una cambio en el campo magnético de 5 teslas (correspondiente a 50 KOe), mientras el valor obtenido en la simulación para las mismas condiciones es a 400 KW [13].

Basado en los valores del modelo y los experimentales, es conveniente buscar un factor de correlación que permita corregir el modelo teórico. Así por ejemplo, la incorporación de una constante a para modificar la constante de Curie, podría arrojar resultados satisfactorios. Este análisis será discutido en futuras publicaciones.

El error en los cálculos del cambio de entropía y el flujo de calor se produce porque el modelo no considera la contribución de la capacidad de calor al cambio de entropía magnética. En condiciones normales, cuando la temperatura en los materiales ferromagnéticos aumenta, también lo hace la contribución de la capacidad de calor

a la entropía de redícula disminuyendo el efecto magnetocalórico (la magnitud del cambio de entropía), mientras que al disminuir la temperatura, el efecto magnetocalórico aumenta por la disminución de la contribución de la capacidad de calor a la entropía de redícula [1].

El modelo, además de predecir erróneamente un cambio de entropía infinito a temperatura de transformación, también predice un efecto simétrico con relación a esta temperatura. El efecto magnetocalórico no sólo tiene su mayor magnitud a temperaturas cercanas a la temperatura de transformación sino también su mayor importancia, debido a la naturaleza reversible del cambio de orden magnético.

El efecto magnetocalórico disminuye cuando la diferencia entre la temperatura de operación y la temperatura de transformación aumenta. Sin embargo a temperaturas muy bajas se encuentra un incremento del efecto magnetocalórico demostrando la asimetría del efecto magnetocalórico. La razón por la cual la refrigeración magnética no aprovecha este incremento es porque a pesar del aumento, el fenómeno carece de una transformación magnética que induzca un proceso reversible.

Conclusiones

La refrigeración magnética se constituye en una de las tecnologías más importantes del siglo XXI. Esto se debe a la importancia de los sistemas de refrigeración en el consumo energético mundial y las ventajas de la refrigeración magnética en los aspectos ambiental y energético frente a los sistemas convencionales.

El modelo de electrones localizados permite describir de forma apropiada el comportamiento del cambio de entropía magnética, mostrando cómo aumenta rápidamente a temperaturas cercanas a la temperatura de transformación de fase magnética. Sin embargo, la magnitud de los valores obtenidos es muy superior a la magnitud que corresponde a los valores experimentales del

cambio de entropía magnética y el flujo de calor. Por lo tanto, el modelo sólo sirve para describir el comportamiento cualitativo a temperaturas en la vecindad de la temperatura de transformación magnética.

Referencias

1. J. J. Hoyos. *Refrigeración magnética*. Medellín. Universidad Nacional de Colombia. 2004. pp. 25-37, 55-103.
2. K. Gschneidner, V. Pecharsky. "Magnetic refrigeration materials (invited)". En: *Journal of applied physics*. Vol. 85. N.º 8. Abril, 1999. pp. 5365-5368.
3. K. Yoshida. *Theory of magnetism*. Springer. Alemania. 1998. pp. 3-11.
4. J. E. Velásquez et al. "Producción de frío a partir de campos magnéticos. Parte I: Conceptos básicos". En: *Revista Facultad de Ingeniería*. N.º 29. Junio, 2003. pp. 141-152.
5. A. Tishin. "Adiabatic processes in magnetic materials". En: *advances in cryogenic engineering (materials)*. Vol. 46. 2000. pp. 391-395.
6. A. Pecharsky et al. "The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $Gd_5Si_2Ge_2$ ". En: *Journal Applied Physics*. Vol. 93. N.º 8. Abril, 2003. pp. 4722-4728.
7. V. Pecharsky, K. Gschneidner. "Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290K". En: *Applied Physics Letters*. Vol. 70. N.º 24. Junio, 1997. pp. 3299-3301.
8. A. Rowe. "Design of an active magnetic regenerator test apparatus". En: *Advances in cryogenic engineering: proceedings of the cryogenic engineering conference*. Vol. 47. 2002. pp. 995-1002.
9. A. Tishin. "Magnetic refrigeration in the low-temperature range". En: *Journal Applied of physics*. Vol. 68. N.º 15. Diciembre, 1990. pp. 6480-6484.
10. J. Coey. *Rare-earth iron permanent magnets*. New York. Oxford University Press INC. 1996. pp. 1-22.
11. J. E. Velásquez et al. "Producción de frío a partir de campos magnéticos. Parte II: Análisis termodinámico". En: *Revista Facultad de Ingeniería*. N.º 30. Diciembre, 2003. pp. 71-77.
12. J. S. Lee. "Evaluation of the magnetocaloric effect from magnetization and heat capacity data". En: *Physics Sstate Solid (b)*. Vol. 241. N.º 7. 2004. pp. 1765-1768.
13. C. Zimml et al. "Description and Performance of a near-room temperature magnetic refrigerator". En: *Advances in Cryogenic Engineering*. Vol. 43. 1998. pp. 1759-1766.