



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201003024 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：098113511

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl. : *F28F21/08 (2006.01)* *H01F1/01 (2006.01)*

(30)優先權：2008/04/28 歐洲專利局 08155255.6

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：瑞辛克 班尼 REESINK, BENNIE (NL)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

用於熱交換器之開孔式多孔成形物體

OPEN-CELL POROUS SHAPED BODIES FOR HEAT EXCHANGERS

(57)摘要

本發明係關於一種用於熱交換器之開孔式多孔成形物體，其包含選自(例如)以下物質之熱磁材料：(1)通式(I)之化合物 $(A_yB_{y-1})_{2+\delta}C_wD_xE_z(I)$ 其中：A 為 Mn 或 Co，B 為 Fe、Cr 或 Ni，C、D 及 E C、D 及 E 中至少兩者不同，具有非零之濃度且係選自 P、B、Se、Ge、Ga、Si、Sn、N、As 及 Sb，其中 C、D 及 E 中至少一者為 Ge 或 Si， δ 為在-0.1 至 0.1 之範圍內之數目，w、x、y、z 為在 0 至 1 之範圍內之數目，其中 $w+x+z=1$ 。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201003024 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：098113511

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl. : *F28F21/08 (2006.01)* *H01F1/01 (2006.01)*

(30)優先權：2008/04/28 歐洲專利局 08155255.6

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：瑞辛克 班尼 REESINK, BENNIE (NL)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

用於熱交換器之開孔式多孔成形物體

OPEN-CELL POROUS SHAPED BODIES FOR HEAT EXCHANGERS

(57)摘要

本發明係關於一種用於熱交換器之開孔式多孔成形物體，其包含選自(例如)以下物質之熱磁材料：(1)通式(I)之化合物 $(A_yB_{y-1})_{2+\delta}C_wD_xE_z(I)$ 其中：A 為 Mn 或 Co，B 為 Fe、Cr 或 Ni，C、D 及 E C、D 及 E 中至少兩者不同，具有非零之濃度且係選自 P、B、Se、Ge、Ga、Si、Sn、N、As 及 Sb，其中 C、D 及 E 中至少一者為 Ge 或 Si， δ 為在-0.1 至 0.1 之範圍內之數目，w、x、y、z 為在 0 至 1 之範圍內之數目，其中 $w+x+z=1$ 。

六、發明說明：

【先前技術】

熱磁材料(亦稱作磁熱材料)可例如在冰箱或空調單元中用於冷卻、可用於熱泵中或可用於在不具有轉換為機械能之中間連接的情況下自熱直接發電。

此等材料大體上為已知的且描述於(例如)WO 2004/068512中。磁性冷卻技術係基於磁熱效應(MCE)且可構成已知蒸氣循環冷卻方法之替代方法。在展現磁熱效應之材料中，藉由外部磁場使隨機對準之磁矩對準會使得材料發熱。可藉由熱傳將此熱自MCE材料移除至周圍大氣中。當隨後關閉或移除磁場時，磁矩回復為隨機排列，此使得材料冷卻至周圍溫度以下。此效應可用於冷卻目的；亦參見Nature，第415卷，2002年1月10日，第150至152頁。通常，使用諸如水之熱傳介質自磁熱材料進行熱移除。

熱磁產生器中所用之材料同樣係基於磁熱效應。在展現磁熱效應之材料中，藉由外部磁場使隨機對準之磁矩對準會使得材料發熱。可藉由熱傳由MCE材料將此熱釋放至周圍大氣中。當隨後關閉或移除磁場時，磁矩回復為隨機對準，此使得材料冷卻至周圍溫度以下。此效應可首先用於冷卻目的，且其次用於將熱轉換為電能。

電能之磁熱產生與磁加熱及冷卻相關聯。在此概念最初出現時，用於產生能量之過程被描述為熱磁能量產生。與帕耳帖(Peltier)或西白克(Seebeck)型裝置相比，該等磁熱裝置可具有顯著更高之能量效率。

對此物理現象之研究始於19世紀晚期，當時兩位科學家Tesla及Edison申請了關於熱磁產生器之專利。1984年，Kirol描述眾多可能之應用且對其進行熱力學分析。當時，釷被視作潛在之用於接近室溫的應用之材料。

舉例而言，N. Tesla在US 428,057中描述一種熱磁發電機。其指出鐵或其他磁性物質之磁性可因加熱至特定溫度而被部分或完全地破壞或可能消失。在冷卻過程中，重新產生磁性且恢復至起始狀態。此效應可用來產生電功率。當電導體暴露於變化之磁場中時，磁場之變化使得在導體中感應出電流。舉例而言，當磁性材料由線圈環繞且隨後在永久磁場中被加熱且隨後冷卻時，在每一狀況下在加熱及冷卻之過程中皆在線圈中感應出電流。此允許在不需中間轉換為機械功之情況下將熱能轉換為電能。在Tesla所述之過程中，藉助於烘箱或封閉式壁爐將作為磁性物質之鐵加熱且隨後再次冷卻。

關於熱磁或磁熱應用，材料應允許有效之熱交換以能夠達成高效率。在冷卻過程中以及在發電過程中，都在熱交換器中使用熱磁材料。

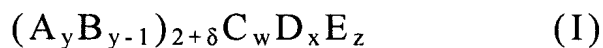
【發明內容】

本發明之一目的在於提供適用於熱交換器中、尤其用於冷卻目的或用於發電之熱磁成形物體。該等成形物體應允許較高熱傳，對熱交換介質具有低流動阻力且具有高磁熱密度。

該目的係根據本發明由用於熱交換器、磁力冷卻或熱泵

或熱磁產生器之開孔式多孔成形物體達成，該等開孔式多孔成形物體包含選自以下物質之熱磁材料：

(1) 通式(I)之化合物



其中：

A 為 Mn 或 Co，

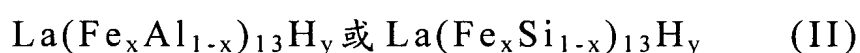
B 為 Fe、Cr 或 Ni，

C、D及E C、D及E中至少兩者不同，具有非零之濃度且係選自 P、B、Se、Ge、Ga、Si、Sn、N、As及Sb，其中C、D及E中至少一者為Ge或Si，

δ 為在-0.1至0.1之範圍內之數目，

w、x、y、z 為在0至1之範圍內之數目，其中 $w + x + z = 1$ ；

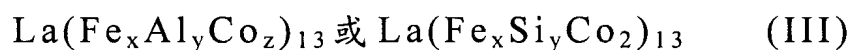
(2) 通式(II)及/或(III)及/或(IV)之基於La及Fe之化合物



其中：

x 為 0.7 至 0.95 之數目，

y 為 0 至 3、較佳 0 至 2 之數目；



其中：

x 為 0.7 至 0.95 之數目，

y 為 0.05 至 1-x 之數目，

z 為 0.005 至 0.5 之數目；

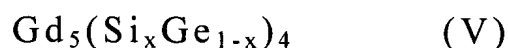


其中：

x 為 1.7 至 1.95 之數目，及

(3) MnTP 型 豪斯勒合金 (Heusler alloy)，其中 T 為過渡金屬，且 P 為每原子之電子數 e/a 在 7 至 8.5 之範圍內的 p 摻雜型金屬，

(4) 通式 (V) 之基於 Gd- 及 Si- 之化合物

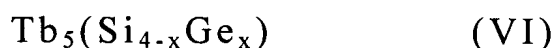


其中 x 為 0.2 至 1 之數目，

(5) 基於 Fe_2P - 之化合物，

(6) 鈣鈦礦型亞錳酸鹽，

(7) 包含稀土元素且具有通式 (VI) 及 (VII) 之化合物，



其中 $x=0, 1, 2, 3, 4$ ，



其中 $X=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ，

(8) 通式 (VIII) 及 (IX) 之基於 Mn- 及 Sb- 或 As- 之化合物



其中：

Z 為 Cr、Cu、Zn、Co、V、As、Ge，

x 為 0.01 至 0.5，

其中當 Z 不為 As 時，Sb 可經 As 置換。

根據本發明已發現當前述熱磁材料具有開孔式多孔結構時，其可有利地用於熱交換器、磁冷卻、熱泵或熱磁產生器或再生器中。

根據本發明，孔隙率較佳為 5% 至 95%，更佳為 30% 至 95%。

術語 "開孔式" 意謂成形物體具有由彼此連接之孔所形成之連續通道。此允許諸如水、水/醇混合物、水/鹽混合物之液態載熱介質或諸如空氣或稀有氣體之氣體的流動。較佳使用水或水/醇混合物，其中該醇可為一元醇或多元醇。舉例而言，其可為二醇。

可根據實際需要調整孔隙率、孔尺寸分布及連續通道之比例。孔隙率應足夠高以使得可經由流體熱傳介質達成快速熱移除。在快速熱移除之情況下，可以高頻率將材料引入磁場中或再次自磁場中移除。在該種狀況下，孔隙率較高。為了能夠交換大量熱，需要大量材料且因此需要低孔隙率。在低孔隙率之情況下，可將大量材料引入磁場中，且可轉移大量熱。然而，此可削弱經由載熱介質的熱交換。因此，可根據特定需要以及根據所用熱磁材料來自由選擇孔隙率。

在本發明之一實施例中，成形物體因此具有較佳 30% 至 60% 且更佳 30% 至 50% 之低至中等孔隙率。在另一實施例中，高孔隙率成形物體具有較佳 60% 至 95% 且尤其 80% 至

95%之孔隙率。

在每一情況下孔隙率皆以體積計。

平均孔徑較佳為0.1 μm 至300 μm ，更佳為0.3 μm 至200 μm 。亦可根據特定需要來確定平均孔徑。

當藉由顆粒、粉末或緊實體(compactate)之燒結來製造成形物體時，在成形物體之製造中可經由粒度分布來確定孔徑。通常，平均孔徑比平均粒徑小15至40倍、尤其20至30倍。

根據本發明，以孔體積計，開孔之比例為較佳至少30%、更佳至少60%、尤其至少80%。

當存在流動通道時，以多孔成形物體之總體積計，流動通道之體積較佳在10%至80%之範圍內，尤其在30%至60%之範圍內。

在一實施例中，成形物體具有至少250 m^2/m^3 之表面/體積比。在一特定實施例中，表面/體積比亦可為至少500 m^2/m^3 。藉由BET法測定表面積，藉由汞壓孔率測定法測定孔體積。亦有可能使用光學分析方法。

在本發明之另一實施例中，平均孔尺寸為250 μm 至5100 μm ，更佳為635 μm 至5100 μm 。250 μm 至5100 μm 之平均孔徑對應於約100 ppi(每吋孔數目)至5 ppi。1 ppi對應於每公尺約0.0254個孔。

關於合適孔隙率之描述，可另外參考US 2003/0116503及DE-A-102 08 711。

根據本發明所用之材料大體上已知且一些描述於例如

WO 2004/068512 中。

基於金屬之材料係選自上述化合物(1)至(8)。

根據本發明尤其較佳為選自化合物(1)、(2)及(3)以及(5)之基於金屬之材料。

根據本發明尤其合適之材料描述於(例如)WO 2004/068512, Rare Metals, 第25卷, 2006年, 第544至549頁; J. Appl. Phys. 99,08Q107 (2006), Nature, 第415卷, 2002年1月10日, 第150至152頁及 Physica B 327 (2003), 第431至437頁中。

在前述通式(I)之化合物中, C、D及E較佳相同或不同且係選自P、Ge、Si、Sn及Ga中至少一者。

通式(I)之基於金屬之材料較佳係選自至少四元化合物, 其不僅包含Mn、Fe、P及若適當之Sb, 且另外亦包含Ge或Si或As或Ge及Si, Ge及As或Si及As, 或Ge、Si及As。

較佳至少90重量%、更佳至少95重量%之組份A為Mn。較佳至少90重量%、更佳至少95重量%之B為Fe。較佳至少90重量%、更佳至少95重量%之C為P。較佳至少90重量%、更佳至少95重量%之D為Ge。較佳至少90重量%、更佳至少95重量%之E為Si。

材料較佳具有通式 $\text{MnFe}(\text{P}_w\text{Ge}_x\text{Si}_z)$ 。

x較佳為在0.3至0.7之範圍內之數目, w小於或等於1-x且z對應於1-x-w。

材料較佳具有結晶六方 Fe_2P 結構。合適材料之實例為 $\text{MnFeP}_{0.45 \text{ 至 } 0.7}$ 、 $\text{Ge}_{0.55 \text{ 至 } 0.30}$ 及 $\text{MnFeP}_{0.5 \text{ 至 } 0.70}$ 、 $(\text{Si/Ge})_{0.5 \text{ 至 } 0.30}$ 。

0.30°

合適化合物另外為 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_y$ ，其中 x 在 -0.3 至 0.5 之範圍內， y 在 0.1 至 0.6 之範圍內。同樣合適者為通式 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_{y-z}Sb_z$ 之化合物，其中 x 在 -0.3 至 0.5 之範圍內， y 在 0.1 至 0.6 之範圍內，且 z 小於 y 且小於 0.2。亦合適者為式 $Mn_{1+x}Fe_{1-x}P_{1-y}Ge_{y-z}Si_z$ 之化合物，其中 x 在 0.3 至 0.5 之範圍內， y 在 0.1 至 0.66 之範圍內， z 小於或等於 y 且小於 0.6。

亦合適者為來自 Fe_2P 及 $FeAs_2$ 、視情況 Mn 及 P 之其他基於 Fe_2P 之化合物。其對應於(例如)通式 $MnFe_{1-x}Co_xGe$ ，其中 $x=0.7-0.9$ ； $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ ，其中 $x=0-5$ ； $Mn_5Ge_{3-x}Si_x$ ，其中 $x=0.1-2$ ； $Mn_5Ge_{3-x}Sb_x$ ，其中 $x=0-0.3$ ； $Mn_{2-x}Fe_xGe_2$ ，其中 $x=0.1-0.2$ ； $(Fe_{1-x}Mn_x)_3C$ ，其中 $x=...-...$ ； $Mn_{3-x}Co_xGaC$ ，其中 $x=0-0.05$ 。

較佳的通式 (II) 及 / 或 (III) 及 / 或 (IV) 之基於 La 及 Fe 之化合物為 $La(Fe_{0.90}Si_{0.10})_{13}$ 、 $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}$ 、 $La(Fe_{0.880}Si_{0.120})_{13}$ 、 $La(Fe_{0.877}Si_{0.123})_{13}$ 、 $LaFe_{11.8}Si_{1.2}$ 、 $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_{0.5}$ 、 $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}H_{1.0}$ 、 $LaFe_{11.7}Si_{1.3}H_{1.1}$ 、 $LaFe_{11.57}Si_{1.43}H_{1.3}$ 、 $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})H_{1.5}$ 、 $LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$ 、 $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.1}$ 、 $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.2}$ 、 $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.4}$ 、 $LaFe_{11.5}Al_{1.5}Co_{0.5}$ 、 $La(Fe_{0.94}Co_{0.06})_{11.83}Al_{1.17}$ 、 $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.83}Al_{1.17}$ 。

合適的包含錳之化合物為 $MnFeGe$ 、 $MnFe_{0.9}Co_{0.1}Ge$ 、 $MnFe_{0.8}Co_{0.2}Ge$ 、 $MnFe_{0.7}Co_{0.3}Ge$ 、 $MnFe_{0.6}Co_{0.4}Ge$ 、 $MnFe_{0.5}Co_{0.5}Ge$ 、 $MnFe_{0.4}Co_{0.6}Ge$ 、 $MnFe_{0.3}Co_{0.7}Ge$ 、

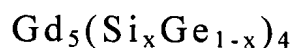
$\text{MnFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{Ge}$ 、 $\text{MnFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ge}$ 、
 MnCoGe 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.5}\text{Si}_{0.5}$ 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_{1.5}$ 、
 Mn_5GeSi_2 、 Mn_5Ge_3 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.9}\text{Sb}_{0.1}$ 、 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.8}\text{Sb}_{0.2}$ 、
 $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.7}\text{Sb}_{0.3}$ 、 $\text{LaMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Ge}$ 、 $\text{LaMn}_{1.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Ge}$ 、
 $\text{LaMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}$ 、 $(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_3\text{C}$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_3\text{C}$ 、 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})_3\text{C}$ 、
 Mn_3GaC 、 MnAs 、 $(\text{Mn,Fe})\text{As}$ 、 $\text{Mn}_{1+\delta}\text{As}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ 、
 $\text{MnAs}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 、 $\text{Mn}_{1.1}\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 、 $\text{Mn}_{1.5}\text{As}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}$ 。

根據本發明合適之豪斯勒合金為(例如) Ni_2MnGa 、
 $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ (其中 $x=0-1$, 諸如 $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$) 、
 $\text{Ni}_{52.9}\text{Mn}_{22.4}\text{Ga}_{24.7}$ 、 $\text{Ni}_{50.9}\text{Mn}_{24.7}\text{Ga}_{24.4}$ 、 $\text{Ni}_{55.2}\text{Mn}_{18.6}\text{Ga}_{26.2}$ 、
 $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{24.7}\text{Ga}_{23.8}$ 、 $\text{Ni}_{52.7}\text{Mn}_{23.9}\text{Ga}_{23.4}$ 、 CoMnSb 、
 $\text{CoNb}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Sb}$ 、 $\text{CoNb}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Sb}$ 、 $\text{CoNb}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sb}$ 、
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ 、 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 、 $\text{MnFeP}_{0.47}\text{As}_{0.53}$ 、
 $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.47}\text{As}_{0.53}$ 、 $\text{MnFeP}_{0.89-x}\text{Si}_x\text{Ge}_{0.11}$ ($x=0.22$ 、
 $x=0.26$ 、 $x=0.30$ 、 $x=0.33$) 。

另外合適者為 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{82}\text{Mn}_8\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Co}_{66}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{12}$ 、
 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{22.5}\text{Fe}_{17.5}\text{P}_{20}$ 、 FeMoSiBCuNb 、 $\text{Gd}_{70}\text{Fe}_{30}$ 、 GdNiAl 、
 $\text{NdFe}_{12}\text{B}_6\text{GdMn}_2$ 。

鈣鈦礦型亞錳酸鹽為(例如) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、
 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、
 $\text{La}_{0.958}\text{Li}_{0.025}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$ 、
 $\text{La}_{0.799}\text{Na}_{0.199}\text{MnO}_{2.97}$ 、 $\text{La}_{0.88}\text{Na}_{0.099}\text{Mn}_{0.977}\text{O}_3$ 、
 $\text{La}_{0.877}\text{K}_{0.096}\text{Mn}_{0.974}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_3$ 、
 $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 。

通式(V)之基於Gd-及Si-之化合物



(其中x為0.2至1之數目)

為(例如) $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.425}\text{Ge}_{0.575})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.365}\text{Ge}_{0.635})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7})_4$ 、 $\text{Gd}_5(\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})_4$ 。

包含稀土元素之化合物為 $\text{Tb}_5(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)$ (其中 $x=0$ 、1、2、3、4)或 XTiGe (其中 $X=\text{Dy}$ 、 Ho 、 Tm)，例如 Tb_5Si_4 、 $\text{Tb}_5(\text{Si}_3\text{Ge})$ 、 $\text{Tb}(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 、 Tb_5Ge_4 、 DyTiGe 、 HoTiGe 、 TmTiGe 。

通式(VIII)及(IX)之基於Mn-及Sb-或As-之化合物較佳具有以下定義： $z=0.05$ 至 0.3 ， $Z=\text{Cr}$ 、 Cu 、 Ge 、 As 、 Co 。

根據本發明所用之熱磁材料可以任何合適方式來製造。

例如可藉由以下方法來製造熱磁材料：在球磨機中進行該材料之起始元素或起始合金的固相反應，隨後在惰性氣體氛圍中壓製、燒結且進行熱處理，且隨後緩慢冷卻至室溫。此方法例如描述於J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107中。

亦可經由熔融紡絲進行加工。此有可能達成更均勻的元素分布，而導致改良之磁熱效應；參見Rare Metals，第25卷，2006年10月，第544至549頁。在其中所述方法中，首先使起始元素在氬氣氛圍中感應熔融且隨後經由噴嘴將其以熔融狀態噴霧於旋轉之銅卷筒上。接著在 1000°C 下燒結且緩慢冷卻至室溫。

另外，關於製造可參考 WO 2004/068512。

藉由該等方法獲得之材料通常展現高熱滯後。舉例而言，在經鍺或矽取代之 Fe_2P 型化合物中，在 10 K 或 10 K 以上之寬範圍內觀測到較大熱滯後值。

因此較佳為一種製造熱磁材料之方法，其包含以下步驟：

- a) 使固相及/或液相之對應於該基於金屬之材料的化學計量之化學元素及/或合金反應，
- b) 適當時使來自階段 a) 之反應產物轉化為固態，
- c) 將來自階段 a) 或 b) 之固體燒結及/或熱處理，
- d) 以至少 100 K/s 之冷卻速率使來自階段 c) 之經燒結及/或經熱處理固體驟冷。

當基於金屬之材料並非在燒結及/或熱處理後緩慢冷卻至周圍溫度，而是以較高冷卻速率驟冷時，熱滯後可顯著降低且可達成較大磁熱效應。此冷卻速率為至少 100 K/s。冷卻速率較佳為 100 K/s 至 10000 K/s，更佳為 200 K/s 至 1300 K/s。尤其較佳冷卻速率為 300 K/s 至 1000 K/s。

可由任何合適之冷卻方法來達成驟冷，例如藉由用水或水性液體(例如經冷卻水或冰/水混合物)使固體驟冷。舉例而言，可使固體落入用冰冷卻的水中。亦有可能用諸如液氮之過冷氣體使固體驟冷。熟習此項技術者已知其他驟冷方法。此處有利之方法為受控且迅速之冷卻。

製造熱磁材料之其餘步驟的關鍵性次之，其限制條件為最後步驟包含在本發明之冷卻速率下使經燒結及/或經熱

處理之固體驟冷。該方法可應用於用於如上所述之磁冷卻的任何合適之熱磁材料之製造。

在該方法之步驟(a)中，存在於稍後熱磁材料中之元素及/或合金係以固相或液相以對應於熱磁材料之化學計量受到轉化。

較佳為藉由在密封容器中或在擠壓機中將元素及/或合金組合加熱或在球磨機中進行固相反應來進行階段a)中之反應。尤其較佳為進行固相反應，其尤其係在球磨機中實現。此反應大體上為已知的；參見上文所引用之文獻。通常，將存在於稍後的熱磁材料中之個別元素之粉末或兩種或兩種以上個別元素之合金的粉末以粉狀形式以合適的重量比例混合。必要時，可額外研磨混合物以獲得微晶粉末混合物。較佳在球磨機中加熱該粉末混合物，此導致進一步粉碎以及良好混合，且導致粉末混合物之固相反應。或者，將個別元素作為按所選化學計量的粉末混合且隨後熔融。

在密封容器中進行組合加熱允許固定揮發性元素且控制化學計量。特定言之，在使用磷之情況下，在開放系統中此元素會容易地蒸發。

反應之後為燒結及/或熱處理固體，其中可提供一或多個中間步驟。舉例而言，在階段a)中所獲得之固體在經燒結及/或熱處理之前可經受成形。

或者，有可能將自球磨機中獲得之固體送至熔融紡絲方法。熔融紡絲方法本身已知且例如描述於Rare Metals，第

25卷，2006年10月，第544至549頁，以及WO 2004/068512中。

在該等方法中，將在階段a)中獲得之組合物熔融且噴霧於旋轉之冷金屬卷筒上。可藉助於噴嘴上游之高壓或噴嘴下游之低壓來達成此噴霧。通常，使用旋轉銅鼓或卷筒，適當時其可額外經冷卻。該銅鼓較佳以10 m/s至40 m/s、尤其20 m/s至30 m/s之表面速度旋轉。在銅鼓上，液體組合物係以較佳 10^2 K/s至 10^7 K/s之速率、更佳至少 10^4 K/s之速率、尤其 0.5×10^6 K/s至 2×10^6 K/s之速率冷卻。

亦如階段a)中之反應一樣，熔融紡絲可在減壓下或在惰性氣體氛圍中進行。

因為可縮短後續燒結及熱處理，所以熔融紡絲達成高加工速率。特定言之，在工業規模上，熱磁材料之製造因此變得在經濟上顯著更可行。噴霧乾燥亦導致高加工速率。尤其較佳為進行熔融紡絲。

或者，在階段b)中，可進行噴霧冷卻，其中來自階段a)之組合物之熔體經噴入噴霧塔中。該噴霧塔可例如額外經冷卻。在噴霧塔中，通常達成在 10^3 K/s至 10^5 K/s之範圍內、尤其約 10^4 K/s之冷卻速率。

固體之燒結及/或熱處理係在階段c)中實現，較佳首先在 800°C 至 1400°C 之範圍內的溫度下進行燒結且隨後在 500°C 至 750°C 之範圍內的溫度下進行熱處理。舉例而言，隨後可在 500°C 至 800°C 之範圍內的溫度下實現燒結。對於成形物體/固體而言，燒結更佳係在 1000°C 至 1300°C 、尤其

1100°C 至 1300°C 之範圍內的溫度下實現。隨後可例如在 600°C 至 700°C 下實現熱處理。

燒結較佳進行 1 小時至 50 小時、更佳 2 小時至 20 小時、尤其 5 小時至 15 小時之時期。熱處理較佳進行 10 小時至 100 小時、更佳 10 小時至 60 小時、尤其 30 小時至 50 小時之範圍內的時期。可根據材料按照實際需要來調整確切時期。

在使用熔融紡絲方法之情況下，燒結或熱處理之時期可顯著縮短，例如縮短至 5 分鐘至 5 小時、較佳 10 分鐘至 1 小時之時期。與其他方式下 10 小時燒結及 50 小時熱處理之常用值相比，此產生較大時間優勢。

燒結/熱處理導致微粒邊界部分熔融，以致材料進一步壓實。

階段 b) 中之熔融及快速冷卻因此使階段 c) 之持續時間顯著減少。此亦允許連續製造熱磁材料。

本發明之開孔式多孔成形物體可例如以開孔式發泡體形式存在。其可以(例如)厚片、蜂巢、單石形式或以基材上之塗層形式存在。

開孔式多孔結構可由多種方法產生。

一種製造成形物體之方法包含使熱磁材料之粉末經受成形，其中粉末之微粒黏結以使得形成開孔式多孔結構。可例如藉由壓製(適當時結合熱處理)或藉由燒結方法或藉由發泡體形成方法來加工粉末。

在藉由壓製進行加工之情況下，熱磁材料粉末係以確保所要孔隙率之特定粒度分布存在。本申請案之平均粒徑較

佳為所要平均孔徑之20倍至30倍。同時，粉末經壓製為適於熱傳之形狀。藉由粒度分布及所施加壓力來確定孔尺寸分布。亦有可能使用添加劑以改良壓製性質及壓製產物之性質。舉例而言，可使用潤滑劑或製錠助劑。最佳化孔尺寸分布由壓降之所需參數支配且其應被最佳化以將能量損失降至最低。

可例如按照冷壓或熱壓進行壓製。壓製之後可為已描述之燒結方法。

在燒結方法或燒結金屬方法中，熱磁材料粉末首先被轉化為所要形狀之成形物體，且隨後藉由燒結而彼此黏結，從而得到所要成形物體。可同樣如上所述進行燒結。

可以任何合適方式進行發泡體形成方法；舉例而言，將惰性氣體吹入熱磁材料熔體中以產生開孔式多孔結構。亦有可能使用其他起泡劑。

亦可藉由劇烈敲打、震盪、噴霧或攪拌熱磁材料之熔體來形成發泡體。

根據本發明，亦有可能將熱磁材料粉末引入聚合物黏合劑中，使所得熱塑性模製材料經受成形，移除黏合劑且燒結所得生坯。亦有可能用聚合物黏合劑塗佈熱磁材料粉末且使其經受壓製成形，適當時進行熱處理。

根據本發明，有可能使用可用作熱磁材料黏合劑之任何合適的有機黏合劑。該等黏合劑尤其為寡聚物或聚合物系統，但亦有可能使用低分子量有機化合物，例如糖。

舉例而言，有可能使用石蠟或諸如聚苯乙烯之合成有機

樹脂。另外，有可能使用具有(例如)在4000至8000、較佳5000至7000之範圍內之分子量的聚乙二醇。此等黏合劑系統描述於(例如)GB-A-2 105 312及EP-A-0 127 367中。例如在US 5,573,055中亦提及此等系統。

有用之有機黏合劑尤其包括天然及合成聚合物。天然聚合物為(例如)纖維素及纖維素衍生物，諸如羧甲基纖維素、乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素，以及其他纖維素酯及纖維素醚。可藉由氧化反應或藉由水消除形成其他纖維素衍生物。就此而論，可參考Römpf, Chemielexikon, 第9版中 "Cellulose"、"Cellulose-Derivate"[cellulose derivatives]、"Cellulose-Ester"[cellulose esters]及"Cellulose-Ether"[cellulose ethers]之標題。

其他天然聚合物為酪蛋白或澱粉。

另外，可使用多醣以及低分子量糖。合適的合成黏合劑為(例如)聚乙烯吡咯啉酮及自其衍生之聚合物，諸如乙烯吡咯啉酮-苯乙烯共聚物、乙烯吡咯啉酮-乙酸乙烯酯共聚物及類似聚合物。亦有可能使用聚伸烷二醇及其醚，尤其聚乙二醇。可以粉狀、微粒或乳膠形式使用聚合物。

另外適用者為工業聚合物，諸如聚烯烴(例如聚乙烯及聚丙烯)、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚酯、聚醚、聚砜、聚醚酮、聚碳酸酯等。根據本發明亦有可能使用聚合樹脂，例如聚酯樹脂或環氧樹脂。該等可為單組份或雙組份系統。通常使用以全部鹽混合物計0.5-10重量%-量的有機黏合劑。

可用之聚合物分散液可基於(例如)丙烯酸酯或苯乙烯/丁二烯。

合適之聚合物的實例為聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚對苯二甲酸乙二酯、耐綸6、耐綸66。特定聚合物種類為縮醛、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚芳酯化合物、聚碳酸酯、聚酯、聚醚、聚醚酮、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯醚、聚苯硫醚及聚砜。樹脂可尤其包括酚-甲醛樹脂、尿素-甲醛樹脂、不飽和聚酯樹脂、環氧樹脂及三聚氰胺-甲醛樹脂。橡膠可尤其包括苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、聚氯丁二烯橡膠、聚異戊二烯橡膠、腈橡膠、丁基橡膠、聚矽氧橡膠及胺基甲酸酯橡膠。

聚合物可自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合或藉助於輻射聚合。根據本發明所用之有機聚合物尤其為乙烯系聚合物。該等共聚物可藉由任何合適之方法塗覆至鹽以形成固化鹽核。其可例如以熔融或溶解形式塗覆。熟習此項技術者可由簡單之手動測試來確定個別情況下需要且合適之量。

特定種類之合適聚合物為聚縮醛類，尤其聚甲醛及其共聚物。該等物質通常用於代替石蠟或聚烯烴分散劑。亦有可能使用聚甲醛均聚物或共聚物與不可與其混溶之作為黏合劑之聚合物的混合物。聚甲醛均聚物或共聚物較佳具有至少150°C之熔點及在5000至150000之範圍內之分子量(重量平均分子量)。舉例而言，亦有可能使用聚甲醛均聚物

及共聚物與基於烯烴、乙烯基芳族單體、乙烯酯、乙烯基烷基醚或甲基丙烯酸烷酯之聚合物的混合物。合適之聚合物描述於(例如)EP-B-0 5951 460及EP-B-1 276 811中。另外，關於聚甲醛，可參考EP-A-0 413 231、EP-A-0 444 475、EP-A-0 465 940及EP-A-0 446 708。為移除黏合劑，可用氣態、含酸之氛圍對其進行處理。相應之方法描述於(例如)DE-A-39 29 869及DE-A-40 00 278以及EP-B-1 276 811及EP-B-0 951 460中。

作為有機聚合物之黏合劑，根據本發明適用者尤其為(例如)用於射出成形應用之聚合物。

其他合適之有機黏合劑為(例如)瀝青及焦油。關於其他合適之黏合劑，可參考Römpf Chemielexikon，第9版中之標題"Bindemittel"[binders]。

將熱磁粉末與合適之有機黏合劑中的一者混合且填充入模具中。此可例如藉由澆鑄或射出成形進行。隨後催化或熱地移除聚合物且將其燒結至使得形成具有開孔式結構之多孔物體的程度。

亦可例如藉由噴霧塗佈用黏合劑塗佈粉末，例如在流體化床噴霧塗佈方法中。隨後將經聚合物塗佈之材料轉移至模具中且用熱及/或壓力處理以形成多孔開孔式結構。在該種狀況下，有機黏合劑可保持為微粒上之外殼形式。此方法之優勢在於合金微粒經聚合物密封且不與熱交換器流體直接接觸。此允許降低對熱磁材料之耐蝕性之要求。

控制特定製程以產生具有高熱傳、低流動阻力及高磁熱

密度之合適組合的開孔式多孔成形物體。較佳為高磁熱密度與足夠孔隙率之最佳比率，以確保有效熱移除及有效熱交換。換言之，本發明之成形物體展現較高的表面/體積比。由於高表面積，有可能自材料傳送大量熱且將其轉移至熱傳介質中。結構應機械穩定以應付由流體冷卻介質產生之機械應力。另外，流動阻力應足夠低以僅產生較低的穿過多孔材料的壓降。磁場體積較佳應減至最小。

根據本發明所獲得之開孔式多孔成形物體較佳用於冰箱、空調單元、熱泵或熱交換器中，或用於藉由直接熱轉換之發電中。材料應在介於 -100°C 與 $+150^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度範圍內展現大的磁熱效應。

熱傳速率限制循環速度且因此對功率密度具有極大影響。

在發電時，將導電材料之線圈設置於熱磁材料周圍。在此線圈中，經由磁場或磁化之改變感應出電流，且其可用於進行電操作。較佳為選擇線圈幾何形狀及熱磁材料之幾何形狀以在最小壓降下產生最大能量產率。線圈捲繞密度(匝數/長度)、線圈長度、電荷電阻(charge resistance)及熱磁材料之溫度變化為能量產率之重要影響參數。

熱磁材料存在於外部磁場中。此磁場可由永久磁體或電磁體產生。電磁體可為習知電磁體或超導磁體。

熱磁產生器較佳經設計以使得來自地熱源之熱能或來自工業製程之廢熱之熱能或來自太陽能或太陽能集光器之熱能可受到轉換(例如在光伏打裝置中)。特定言之，在具有

地熱活動之地區，本發明之熱磁產生器允許利用地熱簡單地發電。在工業製程中，經常會產生製程熱或廢熱，其通常係排放至環境中而未經進一步利用。廢水通常亦在出口處具有比入口處高的溫度。冷卻水亦具有相同情況。熱磁產生器因此可自原本將損失的廢熱回收電能。由於熱磁產生器可在室溫區域中操作，因此可利用此廢熱且將其轉換為電能。較佳在 20°C 至 150°C 範圍內的溫度下，更佳在 40°C 至 120°C 範圍內的溫度下達成能量轉換。

在(集中)光伏打系統中，經常達到高溫，以致有必要冷卻。此待移除之熱可根據本發明轉換為電力。

關於發電，熱磁材料交替地與暖儲集器及冷儲集器接觸且因此經受升溫及冷卻循環。根據特定技術先決條件來選擇循環時間。

以下實例描述適於本申請案之熱磁材料的製造。

【實施方式】

實例

實例 1

將包含 MnFePGe 壓製樣品之真空石英安瓿在 1100°C 下保持10小時以燒結粉末。此燒結之後為在 650°C 下進行熱處理歷時60小時以產生均質化。並非在烘箱中緩慢冷卻至室溫，而是立即將樣品在水中驟冷到室溫。在水中驟冷在樣品表面引起某種程度之氧化。藉由用稀酸蝕刻來移除外部氧化殼。XRD圖展示所有樣品皆以 Fe_2P 型結構結晶。

獲得以下組合物：

$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}$; $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$; $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$;
及 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}$ 。對於給定順序之該等樣品而言，
熱滯後之觀察值為 7 K、5 K、2 K 及 3 K。與熱滯後大於 10
K 之緩慢冷卻樣品相比，熱滯後已極大減小。

在 0.5 特斯拉 (tesla) 之磁場中測定熱滯後。

圖 1 展示在升高之磁場下接近居里溫度 (Curie temperature) 之 $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$ 的等溫磁化。對於高達
5 特斯拉之磁場，觀測到產生較大 MCE 之場感應轉變特性。

可藉由改變 Mn/Fe 比及 Ge 濃度來調整居里溫度，亦可如此調整熱滯後值。

對於 0 至 2 特斯拉之最大磁場變化而言，使用麥克斯韋 (Maxwell) 關係自直流磁化計算出之磁熵變化對於前三個
樣品分別為 14 J/kgK、20 J/kgK 及 12.7 J/kgK。

居里溫度及熱滯後隨 Mn/Fe 比增加而降低。因此，
MnFePGe 化合物在低磁場中展現相對較大之 MCE 值。該等材料之熱滯後極低。

實例 2

MnFeP(GeSb) 之熔融紡絲

首先在具有高能量輸入之球磨機中且藉由如 WO
2004/068512 及 J. Appl. Phys. 99,08 Q107(2006) 中所述之固
相反應方法製造多晶 MnFeP(Ge,Sb) 合金。隨後將材料片引
入具有噴嘴之石英管中。將腔室抽空至 10^{-2} mbar 之真空且
隨後填充高純氫氣。藉助於高頻率使樣品熔融，且由於壓

力差使其經由噴嘴噴霧至含有旋轉銅鼓之腔室中。銅輪之表面速度為可調整的，且達成約 10^5 K/s 之冷卻速率。隨後，在 900°C 下將紡絲條帶熱處理 1 小時。

X 射線繞射測定法揭示所有樣品皆以六方 Fe_2P 結構型樣結晶。與並非由熔融紡絲法產生之樣品相比，未觀測到 MnO 之較小污染物相。

對於熔融紡絲中之不同圓周速度測定居里溫度、滯後及熵之所得值。結果列於以下表 1 及表 2 中。在每一情況下，皆測定到低滯後溫度。

表 1：

條帶	V (m/s)	T_c (K)	ΔT_{hys} (K)	$-\Delta S$ (J/kgK)
$\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.73}\text{Ge}_{0.25}\text{Sb}_{0.02}$	30	269	4	12.1
$\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.70}\text{Ge}_{0.20}\text{Sb}_{0.10}$	30	304	4.5	19.0
	45	314	3	11.0
$\text{MnFeP}_{0.70}\text{Ge}_{0.20}\text{Sb}_{0.10}$	20	306	8	17.2
	30	340	3	9.5
$\text{MnFeP}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	20	316	9	13.5
	40	302	8	-
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$	20	302	5	-
	40	299	7	-
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	30	283	9	11.2
$\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	30	240	8	14.2
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}$	30	262	5	10.1
塊體		T_c (K)	ΔT_{hys} (K)	$-\Delta S$ (J/kgK)
$\text{MnFeP}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$		327	3	11.0
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}$		260	7	14.0
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$		296	5	20.0
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$		330	2	13.0
$\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}$		220	3	7.7
$\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$		305	3	-
$\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}$		313	5	-
$\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{P}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$		203	3	5.1
$\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$		264	1	-

表 2

塊體	T_c (K)	ΔT_{hys} (K)	$-\Delta S$ (J/kgK)
$\text{MnFeP}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	327	3	11.0
$\text{Mn}_{1.16}\text{Fe}_{0.84}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	330	5	22.5
$\text{Mn}_{1.18}\text{Fe}_{0.82}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	310	3	16.1
$\text{Mn}_{1.20}\text{Fe}_{0.80}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	302	1	12.0
$\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.78}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	276	4	11.7
$\text{Mn}_{1.26}\text{Fe}_{0.74}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	270	1	8.5
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.81}\text{Ge}_{0.19}$	260	6	13.8
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}$	296	4	20.0
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.77}\text{Ge}_{0.23}$	312	2	14.6
$\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	329	2	13.0
條帶			
$\text{Mn}_{1.20}\text{Fe}_{0.80}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	288	1	20.3
$\text{Mn}_{1.22}\text{Fe}_{0.78}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	274	2	15.3
$\text{Mn}_{1.24}\text{Fe}_{0.76}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	254	2	16.4
$\text{Mn}_{1.26}\text{Fe}_{0.74}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	250	4	14.4
$\text{Mn}_{1.30}\text{Fe}_{0.70}\text{P}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	230	0	9.8

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98113511

F28F 21/08 (2006.01)

※ 申請日： 98.4.23

※IPC 分類：H01F 1/01 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於熱交換器之開孔式多孔成形物體

OPEN-CELL POROUS SHAPED BODIES FOR HEAT EXCHANGERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於熱交換器之開孔式多孔成形物體，其包含選自(例如)以下物質之熱磁材料：

(1)通式(I)之化合物



其中：

A 為 Mn 或 Co，

B 為 Fe、Cr 或 Ni，

C、D及E C、D及E中至少兩者不同，具有非零之濃度且係選自 P、B、Se、Ge、Ga、Si、Sn、N、As及Sb，其中C、D及E中至少一者為Ge或Si，

δ 為在-0.1至0.1之範圍內之數目，

w、x、y、z 為在0至1之範圍內之數目，其中 $w + x + z = 1$ 。

三、英文發明摘要：

An open-cell porous shaped body for heat exchangers comprises a thermomagnetic material selected from, for example,

- (1) compounds of the general formula (I)



where

A is Mn or Co,

B is Fe, Cr or Ni,

C, D and E at least two of C, D and E are different, have a non-vanishing concentration and are selected from P, B, Se, Ge, Ga, Si, Sn, N, As and Sb, where at least one of C, D and E is Ge or Si,

δ is a number in the range from -0.1 to 0.1,

w, x, y, z are numbers in the range from 0 to 1, where $w + x + z = 1$.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於熱交換器之開孔式多孔成形物體，其包含選自以下各物之熱磁材料：

(1) 通式(I)之化合物



其中：

A 為 Mn 或 Co，

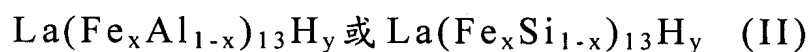
B 為 Fe、Cr 或 Ni，

C、D 及 E C、D 及 E 中至少兩者不同，具有非零之濃度且係選自 P、B、Se、Ge、Ga、Si、Sn、N、As 及 Sb，其中 C、D 及 E 中的至少一者為 Ge 或 Si，

δ 為在 -0.1 至 0.1 之範圍內之數目，

w、x、y、z 為在 0 至 1 之範圍內之數目，其中 $w + x + z = 1$ ；

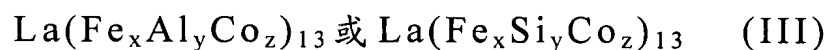
(2) 通式(II)及/或(III)及/或(IV)之基於 La-及 Fe-之化合物



其中：

x 為 0.7 至 0.95 之數目，

y 為 0 至 3 之數目；



其中：

x 為 0.7 至 0.95 之數目，

y 為 0.05 至 1-x 之數目，

z 為 0.005 至 0.5 之數目；

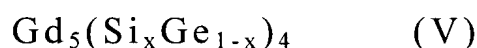


其中：

x 為 1.7 至 1.95 之數目，及

(3) MnTP 型之豪斯勒合金 (Heusler alloy)，其中 T 為過渡金屬，且 P 為每原子之電子數 e/a 在 7 至 8.5 之範圍內的 p 摻雜型金屬，

(4) 通式 (V) 之基於 Gd- 及 Si- 之化合物



其中 x 為 0.2 至 1 之數目，

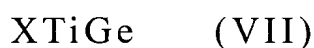
(5) 基於 Fe_2P - 之化合物，

(6) 鈣鈦礦型之亞錳酸鹽，

(7) 包含稀土元素且具有通式 (VI) 及 (VII) 之化合物，

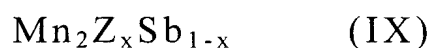


其中 $x=0, 1, 2, 3, 4$ ，



其中 $X=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ，

(8) 通式 (VIII) 及 (IX) 之基於 Mn- 及 Sb- 或 As- 之化合物



其中：

Z 為 Cr、Cu、Zn、Co、V、As、Ge，

x 為 0.01 至 0.5，

其中當 Z 不為 As 時，Sb 可經 As 置換。

2. 如請求項 1 之成形物體，其中該熱磁材料係選自通式(I)之至少四元化合物，其不僅包含 Mn、Fe、P 及視情況之 Sb，且另外亦包含 Ge 或 Si 或 As 或 Fe 及 Si 或 Ge 及 As 或 Si 及 As，或 Ge、Si 及 As。
3. 如請求項 1 之成形物體，其之孔隙率為 5% 至 95%。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之成形物體，其中該孔隙率為 30% 至 95%。
5. 如請求項 1 至 3 中任一項之成形物體，其係以開孔式發泡體之形式存在。
6. 如請求項 1 至 3 中任一項之成形物體，其係以厚片、蜂巢、單石形式或以一基材上之塗層形式存在。
7. 一種製造如請求項 1 至 3 中任一項之成形物體的方法，其包含使該熱磁材料之粉末成形，其中該粉末之微粒經黏結以致形成開孔式多孔結構。
8. 如請求項 7 之方法，其中該熱磁材料之該粉末係藉由適當時結合熱處理之壓製，藉由燒結製程或藉由發泡體形成製程來加工。
9. 如請求項 7 之方法，其中將該熱磁材料引入至聚合黏合劑中，使所得之熱塑性模製材料成形，將該黏合劑移除且燒結所得之生坯，或將該熱磁材料之該粉末塗佈聚合黏合劑且經由壓製成形，適當時進行熱處理。

10. 如請求項1至3中任一項之成形物體，其係用於冰箱、空調單元、熱泵中，或用於藉由直接熱轉換之發電中。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)