

LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物氢化特性及稳定性的研究*张登魁¹⁾ 赵金良^{2)†} 张红国¹⁾ 岳明¹⁾

1)(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

2)(北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

(2014年4月10日收到; 2014年6月5日收到修改稿)

系统研究了温度、时间、压力等因素对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物吸氢过程的影响以及效果. 结果表明: 吸氢处理会增大化合物的晶格常数, 但不会改变其晶体结构. 在温度为 423 K, 氢气压力为 0.0987 MPa 时, 可以制备出氢分布均匀的 LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{1.6} 间隙化合物. 氢化处理可以明显提高化合物的居里温度, 降低热滞后, 并且使磁熵变保持在较高值. LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{1.6} 样品随着在空气中暴露时间的延长, 居里温度和磁熵值的变化非常小, 氢化合金的磁热性能具有良好的时间稳定性.

关键词: *P-C-T* 关系曲线, 居里温度, 磁熵变, LaFe_{11.5}Si_{1.5} 氢化物

PACS: 75.30.Sg, 75.47.Np, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.63.197501

1 引言

近年来, 基于磁热效应^[1-6]的室温磁致冷材料因其高效节能和绿色环保的优点而备受关注. 其中, NaZn₁₃型的 La(Fe,Si)₁₃系化合物由于具有原料价格低廉、居里温度连续可调、磁熵变大等优势, 成为这一领域的研究热点^[7-12]. 对于低 Si 含量的 La(Fe,Si)₁₃材料, 在居里温度附近发生巡游电子变磁转变, 进而产生大的磁热效应^[13]. 但另一方面, 变磁转变往往伴随着较大的磁滞损耗, 降低了实际的有效制冷能力^[14]. 针对磁滞损耗大的难题, 科研人员进行了多种尝试. Hu 等用 Co 部分取代 Fe, 有效地降低了磁滞损耗, 居里温度明显提高, 但随着 Co 含量的增加磁熵变显著降低^[15-18]. 引入间隙 C 原子, 同样能降低磁滞损耗, 但是随着 C 含量的增加, 会有 α -Fe 产生, 磁熵变值也明显降低^[19-21]. 目前较为理想的方法是引入间隙 H 原子, 不仅可以减小热滞后和磁滞损耗^[22], 调节居里温度, 而且能够保持大的磁熵变^[7,23,24]. 因此, 对于 La(Fe,Si)₁₃合金的氢化物研究受到高度关注.

一般来说, 合金吸氢过程受到温度、时间、压力等多因素的影响, 研究不同条件下 La(Fe,Si)₁₃材料的吸氢动力学特性对于这类材料的实际应用具有重要价值. 同时, 对于合金氢化物稳定性、晶体结构、磁性及磁热效应等的研究可以为吸氢过程提供指导.

基于以上目的, 本工作对 LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物进行了吸氢动力学研究, 描绘出其在氢化过程中的 *P-C-T*(压力-组成-温度)关系曲线, 研究了 LaFe_{11.5}Si_{1.5}合金在吸氢前后结构和磁性能的变化, 以及吸氢合金在空气中暴露时间的长短对磁热稳定性的影响.

2 实验

将纯度分别是 99.5%, 99.9% 和 99.99% 的 La, Fe 和 Si 按化学配比称量(考虑到 La 的烧损, 多添加 10% 的 La), 在氩气的保护下进行电弧熔炼. 为了保证熔炼样品的均匀性, 反复熔炼样品三次. 将熔炼好的样品密封在充有高纯氩气的石英管中, 然后在 1393 K 下退火 21 d(天). 最后快速在冰水混合

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 51301008)和国家自然科学基金(批准号: 51071007, 51171003)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhaojinliang@bjut.edu.cn

物中进行淬火处理. 利用 P - C - T 测试仪在不同温度和氢气压力下对样品进行吸氢处理, 然后将吸氢样品放置于空气中. 对未吸氢、吸氢后三小时、吸氢后一周以及吸氢后一月的样品, 进行结构测试和磁性测试. 利用 X 射线 (XRD) 多晶粉末衍射仪表征了样品的晶体结构. 利用超导量子干涉仪测量样品在不同磁场下的热磁曲线和不同温度下的等温磁化曲线, 结合下面的麦克斯韦方程计算材料的磁熵变:

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{\max}} (\partial M / \partial T) dH. \quad (1)$$

3 结果与讨论

图 1 (a) 和 (b) 分别为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物在温度 $T = 373 \text{ K}$ 和 $T = 423 \text{ K}$ 时的 P - C - T 关系曲线. 由图 1 (a) 可以看出, 随着氢气压力的增大, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 样品中的吸氢量非常少, 在 0.548 MPa 条件下仅为 0.032%. 在该温度下, 没有出现吸氢平台. 当温度升高到 423 K 时, 如图 1 (b) 所示, 随着氢气压力的增大, 在 0.0987 MPa 时, 出现了吸氢平台. 当氢气压力增大至 0.494 MPa 时, 样品中氢的质量百分含量达到 0.24% ($\sim \text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_2$).

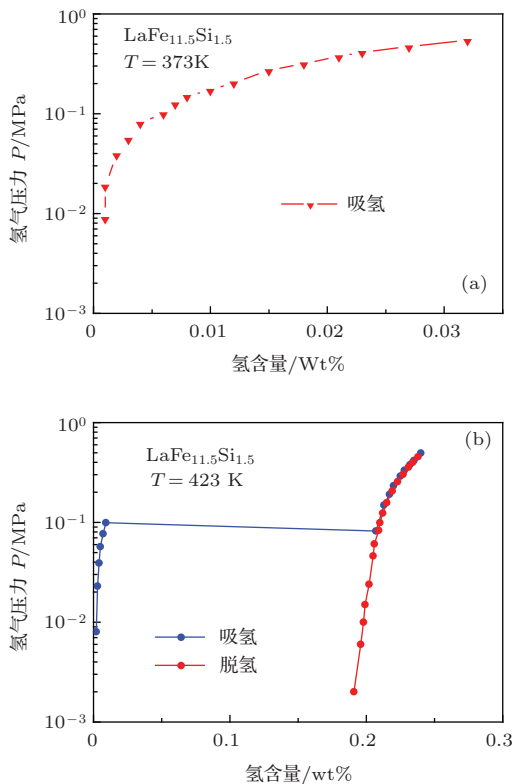


图 1 (网刊彩色) (a) 和 (b) 分别为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物在温度 $T = 373 \text{ K}$ 和 $T = 423 \text{ K}$ 时的 P - C - T 关系曲线

放氢过程分两个阶段, 首先在氢气压力由 0.494 MPa 降低至 0.08 MPa 的这一阶段, 放氢曲线与吸氢曲线基本重合, 说明氢在这一过程中基本被完全释放出. 继续降低氢气压力, 在氢气压力小于 0.08 MPa 这一阶段, 放氢曲线与吸氢曲线明显分离, 化合物中氢含量减少的量很少. 当氢气压力降至 0.002 MPa 时, 样品中氢的质量百分含量仍达 0.191% ($\sim \text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.6}$). 吸氢平台的出现, 有利于我们更好地控制 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物中的吸氢量, 即在保持温度和氢气压力基本不变的前提下, 通过控制吸氢时间来达到控制 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物中氢含量的目的.

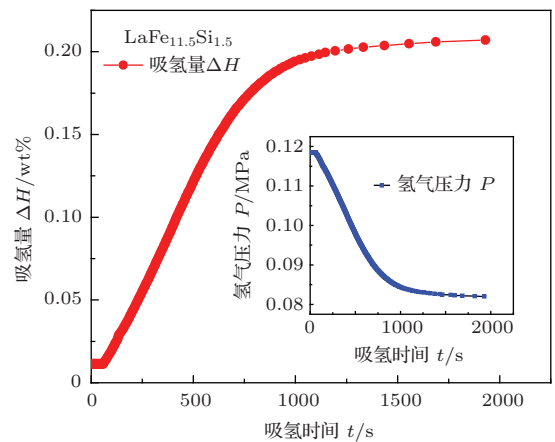


图 2 (网刊彩色) $T = 423 \text{ K}$, $P = 0.0987 \text{ MPa}$ 时吸氢量及压力与时间的关系

图 2 给出了在温度 423 K, 氢气压力 0.0987 MPa 的条件下, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸氢量 ΔH (氢气压力 P) 与时间 t 的关系曲线. 吸氢开始阶段: 0—61 s, 曲线接近水平, 说明只有极少量的氢被 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸入. 这是由于样品暴露在空气中一段时间之后, 样品表面会形成一层致密的金属氧化膜, 这种致密的氧化膜会阻碍氢进入合金内部. 与此同时, 氧化膜与外界氢气不断发生还原反应, 致使氧化膜的厚度逐渐减小, 如图所示, 经过一定的时间 (61 s) 后, 样品表面的氧化膜彻底消除, 样品吸氢量逐渐增加. 经过 1200 s 左右, 吸氢量趋于稳定, 氢含量趋于饱和, 样品中的氢含量达到 0.201wt%. 经过 1920 s 后, 吸氢饱和, 样品中的氢含量达到 0.207wt% ($\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.7}$). 插图为装置中的平衡压 P 随着吸氢时间 t 的变化曲线.

图 3 所示为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸氢前后的照片. 由图我们发现, 吸氢会使样品粉化, 这不利于制冷机中热流的传递. 之前对于 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 合金的吸氢研究发现, 少量间隙 C 原子的引入可以

明显改善样品吸氢后的粉化问题 [25].

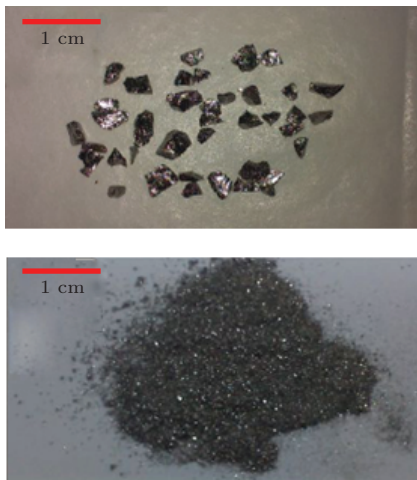


图3 (网刊彩色) 氢化处理前后的LaFe_{11.5}Si_{1.5}合金照片

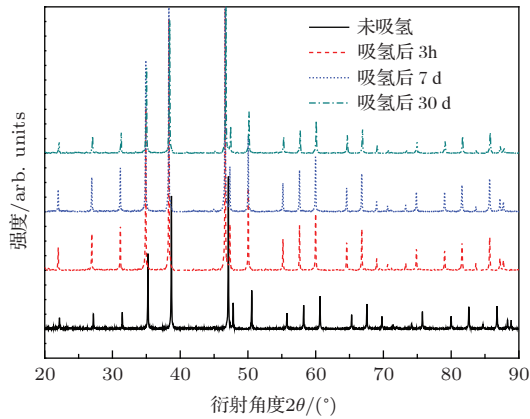


图4 (网刊彩色) LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物在吸氢处理前后几个时间段的XRD图谱

图4所示为LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物在吸氢处理前后几个不同时间段内的XRD图谱. 由图可知, 所有的样品均保持NaZn₁₃型立方结构. 吸氢后3个样品的衍射峰向低角度移动, 说明氢化会使得合金晶格发生膨胀, 晶胞参数增大. XRD精修发现, 未吸氢、吸氢后3 h、吸氢后7 d和吸氢后30 d的四个样品, 其晶胞参数 a 分别为11.4715 Å、11.5936 Å、11.5938 Å和11.5939 Å. 样品吸氢后, 随着在空气中放置时间的增加, 其晶格常数基本不变, 说明在常温下, 间隙H原子能够稳定存在于晶格点阵中, 不会从合金中释放出来, 具有很好的稳定性.

图5所示为LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物在吸氢处理前后几个不同时间段内, 在0.01 T磁场下升温 and 降温的热磁曲线. 吸氢前, LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物的热滞为8 K, 吸氢后3 h的LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{1.6}样品的热

滞由8 K减小至4 K, 说明间隙H原子的引入能够减弱材料的热诱导一级相变的性质, 降低热滞损耗. 与此同时, 合金的居里温度由吸氢前的194 K提高至吸氢后的322 K. 这是由于间隙H原子的引入使得晶胞体积增大, 磁性原子3d波函数的交迭较少, Fe-Fe之间的交换作用增强, 进而使得居里温度升高 [26]. 可见, 间隙H原子可以在很大范围内调节合金的居里温度. 值得注意的是, 吸氢后一周和一个月的两个样品, 其热滞均为6 K, 居里温度均为328 K. 这可能由于吸氢后一周和一个月后合金中的氢原子较刚吸氢时, 在不同间隙位之间移动的结果. 这种移动一方面使得晶胞体积略有增大, 增强了Fe-Fe之间的交换作用, 从而使居里温度升高, 这与前面晶格常数的精修结果一致; 另外一方面, 氢原子在不同间隙位之间的移动, 使合金巡游电子变磁转变增强, 从而使热滞略微增大. 在常温下, 放置一周和一个月的样品具有相同的居里温度, 说明间隙H原子能够稳定存在于LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{1.6}化合物晶格点阵中, 不会从合金中释放出来, 具有较好的热稳定性.

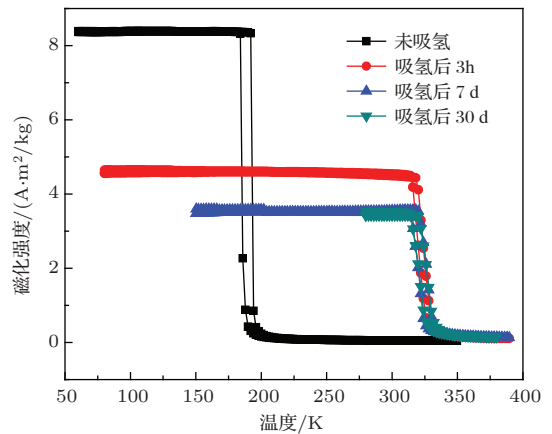


图5 (网刊彩色) 0.01 T时, LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物在吸氢处理前后几个时间段的升温 and 降温的热磁曲线

图6(a)和(b)所示为LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物吸氢前和吸氢后3 h, 在各自居里温度附近的等温磁化曲线. 吸氢使化合物在居里温度附近的巡游电子变磁转变减弱, 一级相变减弱, 从而使得磁滞降低. 这有利于减少磁滞损耗, 提高有效制冷效率. 图6(c)和(d)所示为LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物吸氢前和吸氢后3 h, 在0—3 T外磁场变化下的磁熵变值随温度的变化曲线. 图6(c)中LaFe_{11.5}Si_{1.5}化合物在居里温度处磁熵变值出现明显跃变, 是典型的一级相变材料. 而图6(d)中跃变的消失, 说明吸氢弱化了化合物一级相变的程度. 吸氢虽然使化合物的最大磁

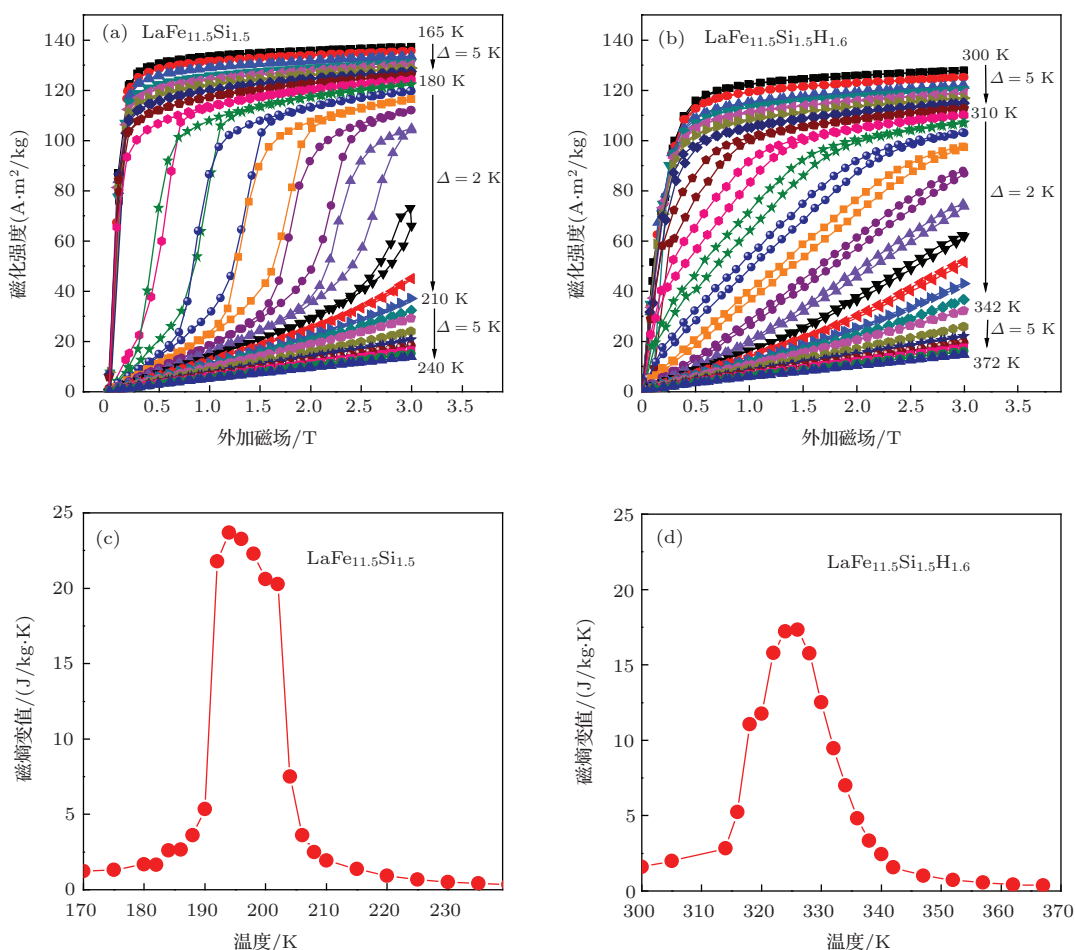


图6 (网刊彩色) (a) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸氢之前的等温磁化曲线; (b) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸氢后 3 h 的等温磁化曲线; (c) 0—3 T 磁场下, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸氢之前磁熵变值随温度的变化曲线; (d) 0—3 T 磁场下, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸氢后 3 h 的磁熵变值随温度的变化曲线

熵变值由 23.7 J/kg·K 降至 17.3 J/kg·K, 但制冷工作的温度范围显著变大. 此外, 我们还测试了吸氢后一周和吸氢后一个月的两个样品, 其最大磁熵变值均为 18.4 J/kg·K, 说明 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 在吸氢处理后, 其磁热性能具有良好的时间稳定性.

4 结 论

1) 获得了 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物吸、放氢 P - C - T 关系曲线, 其可以作为制备 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基氢化物的指导. 温度为 423 K 时, 该化合物在氢气压力为 0.0987 MPa 附近出现吸氢平台.

2) 结构方面, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物的氢化处理会使晶格参数增大, 不改变其晶体结构. 磁性方面, 氢化处理可以明显地提高合金的居里温度, 降低热滞后, 保持较大的磁熵变值.

3) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.6}$ 样品随着在空气中暴露时间的延长, 其居里温度和磁熵变值的变化不大, 吸氢合金的磁热性能具有良好的时间稳定性.

参考文献

- [1] Warburg E, Untersuchungen M, Magnetische Untersuchungen 1881 *Ann. Phys.* **13** 141
- [2] Zhao X, Chen W, Li A J, Ma L M, Zong Y 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 87401
- [3] Hui X D, Xu Z Y, Wang E R, Chen G L, Lu Z P 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 117502
- [4] Zhang G Y, Chen H, Yang D, Hu F, Liu H S 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 27502
- [5] Wang F, Yuan F Y, Wang J Z 2013 *Acta. Phys. Sin.* **62** 167501 [王芳, 原凤英, 汪金芝 2013 物理学报 **62** 167501]
- [6] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037505
- [7] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545
- [8] Shen J, Li Y X, Wang F, Wang G J, Zhang S Y 2004 *Chin. Phys.* **13** 1134
- [9] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 1344
- [10] Shen J, Gao B, Yan L Q, Li Y X, Zhang H W, Hu F X, Sun J R 2007 *Chin. Phys.* **16** 3848
- [11] Wang F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3087

- [12] Shen B G, Hu F X, Dong Q Y, Sun J R 2013 *Chin. Phys. B* **18** 017502
- [13] Tishin A M 1999 *Handbook of Magnetic Materials* (Vol. 12) (Amsterdam: Elsevier) pp395—524
- [14] Gschneidner K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [15] Hu F X, Qian X L, Sun J R, Wang G J, Zhang X X, Cheng Z H, Shen B G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3620
- [16] Balli M, Fruchart D, Gignoux D 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 236230
- [17] Shen J, Li Y X, Zhang J, Gao B, Hu F X, Zhang H W, Chen Y Z, Rong C B, Sun J R 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B317
- [18] Yan A, Müller K H, Gutfleisch O 2008 *J. Alloys Compd.* **450** 18
- [19] 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
- [20] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 393
- [21] Chen J, Zhang H W, Zhang L G, Dong Q Y, Wang R W 2006 *Chin. Phys.* **15** 845
- [22] Zhao J L, Shen J, Hu F X, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113911
- [23] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Hu F X, Cheng Z H, Wang G J, Sun J R 2002 *Chin. Phys.* **11** 741
- [24] Fu B, Long Y, Shi P J, Ma T, Bao B, Yan A R, Chen R J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4506
- [25] Zhao J L 2010 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Hebei University of Technology) (in Chinese) [赵金良 2010 博士学位论文 (天津: 河北工业大学)]
- [26] Zhao J L, Shen J, Shen B G, Hu F X, Sun J R 2010 *Solid State Commun.* **150** 2330

Study on the hydrogenation properties and stability of LaFe_{11.5}Si_{1.5} compound*

Zhang Deng-Kui¹⁾ Zhao Jin-Liang^{2)†} Zhang Hong-Guo¹⁾ Yue Ming¹⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 10 April 2014; revised manuscript received 5 June 2014)

Abstract

We have studied systematically the effects of temperature, time, and pressure on the process of hydrogen absorption in LaFe_{11.5}Si_{1.5} compound. Results show that hydrogen absorption can increase the lattice parameter of the compound without changing its crystal structure. The LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{1.6} compound can be prepared at a hydrogen pressure of 0.0987 MPa at 423 K with uniform distribution of hydrogen. Hydrogen absorption can also increase the Curie temperature obviously, decrease the thermal hysteresis and maintain the magnetic entropy change at a high standard. With prolonged exposure time in air, the variation of the Curie temperature and magnetic entropy change of LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{1.6} compound are very small, implying that the magnetic thermal performance of hydride alloy has a good time stability.

Keywords: *P-C-T* relation plot, Curie temperature, magnetic entropy change, hydrides

PACS: 75.30.Sg, 75.47.Np, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.63.197501

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51301008), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51071007, 51171003).

† Corresponding author. E-mail: zhaojinliang@bjut.edu.cn