

LaFe_{11.6}Si_{1.4} 吸氢动力学及其氢化物稳定性研究

王金伟, 陈云贵, 唐永柏, 肖素芬, 涂铭旌, 刘 涛, 张恩耀

(四川大学, 四川 成都 610064)

摘 要: 采用 *P-C-T* 测试仪研究了磁致冷材料 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 合金在不同温度下的吸氢动力学性能, 发现在 30~80 °C 范围内, 温度升高有利于 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 氢化物的形成。LaFe_{11.6}Si_{1.4} 合金氢化物在不同温度下的放氢 *P-C-T* 曲线表明: 压力变化在 0~4 MPa 内, 没有出现放氢平台, 随着压力降低, 合金中含氢量逐渐降低。采用热分析方法研究温度变化后合金氢化物的热稳定性, TG 曲线表明: 温度升高, 合金中的氢逐渐放出, 在室温至 60 °C 以内, 放氢量较少, 超过 60 °C 后, 温度升高放氢量加大。作者提出可以通过升温或降压的手段有效调节合金中的氢含量, 进而调控合金居里温度的思路。

关键词: La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃; 间隙型氢化物; *P-C-T*; 热分析; 稳定性

中图分类号: TM271

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2001-03

磁致冷技术是一种新型的环保、节能制冷技术, 具有大磁熵变的 NaZn₁₃ 型 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 磁致冷材料因其具有巨磁热效应^[1]、原材料价格便宜、居里温度可以调节等优点而被研究者广泛关注。但该材料居里温度低, 不能直接作为室温磁致冷材料使用, Hu 等人^[2,3]通过添加 Co 取代 Fe 发现居里温度有显著提高, 但同时磁熵变有所降低。

陈远富等人^[4]研究了间隙原子 C 对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 合金的影响, 发现 C 能提高该合金的居里点, 但同时磁熵变降低, 磁热效应减弱。Fujita 等人^[5,6]将 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 合金加入氢, 发现合金的居里温度升高, 且氢的加入不影响材料的巨磁热效应。研究表明, 氢的加入是通过间隙化实现的, 由于氢原子较小, 且金属中的氢容易扩散, 其扩散系数为同金属中氧和氮的 10¹⁵~10²⁰ 倍, 在一定晶格间位置里, 氢并不是总静止不动, 而是很活泼地从一个位置跳到另一个位置^[7]。因此间隙化进入合金中的氢在外界条件变化后的稳定性就是一个问题, 鉴于 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 中氢含量直接影响到合金的居里温度, 如何调控 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 合金中的氢含量以及其氢化物稳定性也是其实用化之前必须要考虑的, 且由于氢气是易燃性气体, 因此如何安全有效地制备适合应用的 La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 氢化物也亟需解决, 本工作拟以 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 合金来对这些问题进行研究。

1 实 验

收稿日期: 2008-11-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50731007)和国家高技术研究发展计划项目(2007AA03Z440)资助

作者简介: 王金伟, 男, 1983 年生, 硕士生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064; 通讯作者: 陈云贵, 教授, 电话: 028-85405670, E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn

实验中采用的原材料纯度: La 为 99.94%, Fe 为 99.99%, Si 为 99.99%, H 为 99.99%。母合金 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 的制备过程是: 铸态样品在 WS-4 型非自耗式电弧炉中熔炼, 炉内真空度抽至 3×10⁻³Pa 之后, 充入高纯氩气(99.99%)作为保护气体, 为保证合金中成分的均匀性, 本实验中母合金在电弧炉中翻转熔炼 5 次, 考虑 La 元素熔炼过程中的烧损, 配制时 La 的含量在 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 化学计量比基础上补加 4%; 为得到较大的 NaZn₁₃ 型结构, 铸锭在 ZM-40-16 真空钼丝炉中进行热处理, 过程是在真空度抽至 2.5×10⁻³Pa 后加热至 1250 °C 保温 2 h, 然后随炉冷却至室温。吸氢前后合金的 XRD 图谱是在 DX-2600 衍射仪上进行测试的。合金的吸放氢实验均在 PctPro-2000 测试仪上完成。吸氢前对合金做活化处理, 活化完毕后将样品室的温度调控到所需温度后充入 6 MPa 的氢气进行不同温度的吸氢动力学测试。合金氢化物的放氢 *P-C-T* 测试是在对应温度下合金吸氢饱和后进行的。鉴于磁致冷材料的实际使用范围, 本实验着重研究气体压力值在大气压附近的 *P-C-T* 曲线特征。实验中合金氢化物的热分析实验是在 TA.Q600 热分析仪中进行的, 采用 N₂ 作为保护气体, 流动通入的 N₂ 使样品室的压力保持在 0.1 MPa, 实验过程中热分析仪的升温速度为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是合金吸氢前后及其氢化物热重后的 XRD 图谱。图 1 中谱线 a 是合金吸氢前 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 图谱, b 是 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.68}$ 热分析放氢后的图谱, c 为合金吸氢后 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.68}$ 图谱。从 a 中可看出经热处理后的合金中除了极少量的 LaFeSi 相和 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 绝大多数为立方型 NaZn_{13} 相结构。比较图中 a 和 c, 可以看出, 合金吸氢后 XRD 谱线较吸氢前朝低角度偏移而基本保持原来的结构没变, 表明氢的加入是通过间隙化来实现的, 此时的氢化物即为间隙性氢化物, 氢化后合金点阵常数变大是金属晶格吸氢后膨胀的结果。比较 a 和 b 发现热分析结束, 放完氢后的 X 射线图谱和吸氢前有较好的重合, 表明合金氢化物在失氢过程中也保持着 NaZn_{13} 型结构, 也就是说合金的吸氢和放氢过程都不会导致合金结构的变化, 这为技术上通过调节合金中氢含量来调控合金居里温度而不影响其磁热效应提供了理论支持。

2.2 合金吸氢动力学性能

图 2 是 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金在不同温度下的吸氢动力学曲线。图 2 表明: 在 30~80 °C 温度范围内, 合金的吸氢动力学性能都比较好, 温度升高吸氢速度进一步改善, 合金较容易达到吸氢饱和状态, 同时合金的饱和吸氢量却随着温度升高而有所降低。

间隙型金属氢化物的形成过程是: 当氢与金属表面接触, 氢分子(H_2)被吸附到金属表面。被吸附的部分氢分子离解成氢原子(H), 并进入到金属的晶格里, 占据金属原子间的空隙位置^[7]。立方 NaZn_{13} 型结构中有较多的空位, 且与 La、Fe、Si 相比, 氢的原子半径较小, 因此氢原子比较容易进入 NaZn_{13} 型结构的空隙位置, 形成间隙型合金氢化物。温度越高, 合金表面活性越大, 因而升温有利于吸氢, 但温度越高, 间隙型氢化物的稳定性越差, 所以其饱和含氢量越少。

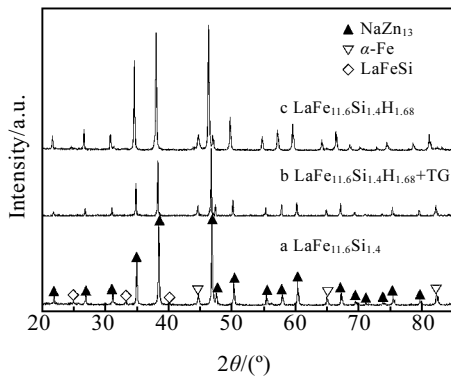


图 1 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金吸氢前后及其氢化物热重后的 X 射线分析图谱

Fig.1 XRD diffraction patterns of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ alloys before and after hydrogen absorption

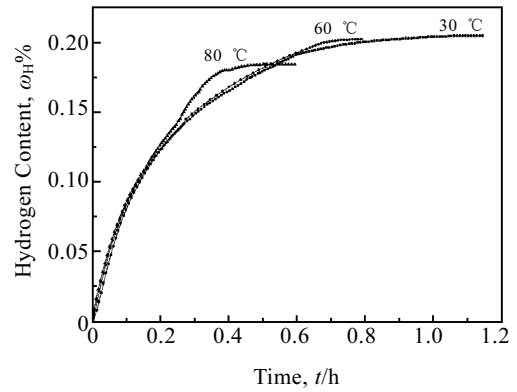


图 2 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金在 30、60、80 °C 下的吸氢动力学曲线
Fig.2 The hydrogen absorption kinetics of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ alloy at 30, 60, and 80 °C

2.3 合金氢化物放氢 P-C-T 性能及热稳定性分析

图 3 是 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金氢化物的放氢 P-C-T 曲线。从图 3 中容易看出, 在 0~0.4 MPa 压力范围内, 30、60、80 °C 的放氢 P-C-T 曲线并没有出现较明显的放氢平台, 随着压力降低, 合金中含氢量逐渐减小, 曲线放氢可以分为 2 个阶段: 0.15~0.4 MPa 范围内, 尽管压力变化相对较大, 但放氢量却相对较小; 第 2 阶段是 0~0.15 MPa 范围, 相对于第 1 阶段压力降低幅度小, 合金中含氢量随压力降低而减少明显。对应 0.1 MPa 放氢截止压力条件下, 30、60、80 °C 合金中临界含氢量分别是 0.203%, 0.201%和 0.184%, 相当于形成的氢化物分别为 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.68}$, $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.66}$ 和 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_{1.52}$ 。

在一定温度下, $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金氢化物的放氢 P-C-T 曲线中 0.1 MPa 下合金中的氢在大气环境中是稳定的, 根据需要可进一步降低压力, 放氢到所需的居里温度对应的氢含量, 这时的 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 氢化物也

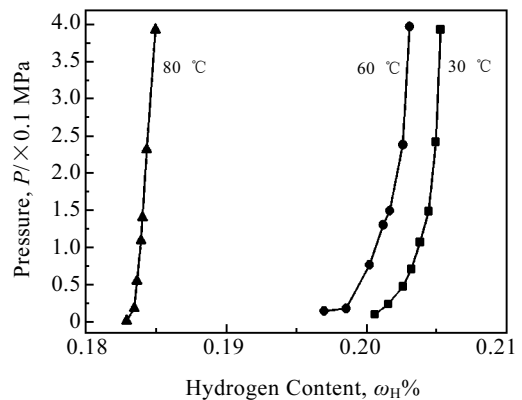


图 3 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金氢化物在不同温度下的放氢 P-C-T 曲线
Fig.3 The hydrogen desorption P-C-T curves of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ hydrides at different temperatures (30, 60, and 80 °C)

是稳定的。因此通过降压的方式可以有效地控制合金中的氢含量。目前的室温磁制冷, 样机内部材料温度不会超过 80℃, 在制备材料氢化物时可以选择在 80℃ 以上进行吸氢, 并通过调节放氢 $P-C-T$ 的压力来调控材料中的氢含量, 这样即使样品内部温度降低, 材料中的氢含量仍然是稳定的。

图 4 是 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_{1.68} 的热分析曲线。从图 4 中的 TG 曲线不难看出, 随着温度升高, 合金中氢被逐渐放出, 至 350℃ 放氢完成。插图作为热分析仪附带的装备测得的 DSC 曲线。可以看出, 在 60 和 255℃ 附近均出现了 1 个较大的放氢峰, 表明在这 2 个温度附近放氢速度较大, 60℃ 附近的较大放氢峰对应的放氢 $P-C-T$ 曲线上, 60 和 80℃ 存在较大的间隔。根据 Fujita 等人^[8]的研究, La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ 合金中的氢含量和居里温度呈近似线性递增关系, 因此除了上述通过降低压力的方法调节合金中氢含量, 也可以根据热分析结果控制材料所处的温度来调节氢含量, 进而间接调控合金的居里温度。这就为实用化有效调节居里温度提供了依据。

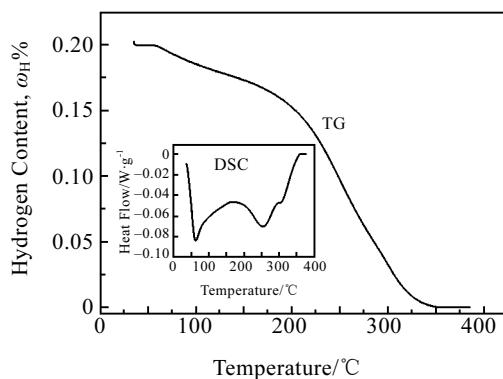


图 4 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_{1.68} 在 0.1 MPa N₂ 氛围下的热分析曲线

Fig.4 The thermal analysis of LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_{1.68} at 0.1 MPa N₂

3 结论

1) 在 30~80℃ 范围内, LaFe_{11.6}Si_{1.4} 合金具有良好的吸氢动力学性能。

2) 在 0~0.4 MPa 下, 不同温度下 LaFe_{11.6}Si_{1.4}H_{1.68} 合金的放氢 $P-C-T$ 曲线均未出现放氢平台, 合金含氢量可通过升温或降压方式进行连续调控, 30、60、80℃ 的合金中 0.1 MPa 的临界含氢量分别是 0.203%、0.201% 和 0.184%。

参考文献 References

- [1] Hu F X, Shen B G, Sun J R *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2001, 78(23): 3675
- [2] Hu F X, Shen B G, Sun J R *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(5): 826
- [3] Hu F X, Qian X L, Sun J R *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2002, 92(7): 3620
- [4] Chen Y F, Wang F, Shen B G *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2003, 93: 6981
- [5] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K. *Applied Physics Letters*[J], 2002, 81(7): 1276
- [6] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y *et al.* *Physical Review B*[J], 2003(1): 67
- [7] Tasyo Oosumi(大角泰章). Translated by Wu Yongkuan(吴永宽), Miao Yanqiu(苗艳秋). *Characters and Application of Metal Hydrides*(金属氢化物的性质与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990: 56
- [8] Fujita A, Fukamichi K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005(3): 554

Hydrogen Absorption Kinetics of LaFe_{11.6}Si_{1.4} Alloy and Its Hydride Stability

Wang Jinwei, Chen Yungui, Tang Yongbai, Xiao Sufen, Tu Mingjing, Liu Tao, Zhang Enyao
(Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The hydrogen absorption kinetics of the magnetic refrigeration material LaFe_{11.6}Si_{1.4} alloy at different temperatures was investigated by the $P-C-T$ testing. It is found that increasing temperature conduces to form the hydride of LaFe_{11.6}Si_{1.4} at 30~80℃. The hydrogen desorption $P-C-T$ curves of LaFe_{11.6}Si_{1.4} hydrides at different temperatures show that no hydrogen-desorption platform appears at a pressure of 0~0.4 MPa, and the hydrogen in the alloy gradually decreases with the decreasing of pressure. A thermal analysis is used to study the thermal stability of temperature for the hydride. The TG curve shows that the hydrogen in the alloy gradually releases with the increase of temperature up to a relatively little value at 60℃, then increases above 60℃. An effective method to regulate the hydrogen content in the alloy by increasing temperature or decreasing pressure then to controll the Curie temperature of alloy is presented in this article.

Key words: La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃; interstitial hydride; $P-C-T$; thermal analysis; stability.

Biography: Wang Jinwei, Candidate for Master, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China; Corresponding Author: Chen Yungui, Professor, Tel: 0086-28-85405670, E-mail: ygchen60@yahoo.com.cn