

Chou 模型在 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基磁性材料中的研究应用

刘永瑞, 赵金良, 焦宇佳

(北京工业大学 应用数理学院, 北京 100124)

摘要: 介绍了合金材料吸氢的基本原理及反应机理, 主要利用稀土系储氢材料的吸氢模型方程研究了磁性制冷材料 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基合金的吸氢特性。通过 Chou 模型建立了 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 合金的吸氢反应分数与时间、温度的具体关系式, 探究了 2 种合金材料的吸氢反应特性。根据模型方程, 引入吸氢过程中的重要参数“特征反应时间”, 得到在等温等压条件下的 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 合金的吸氢反应分数随时间的变化曲线。由模型方程还得到这 2 种合金吸氢反应分数与温度的关系曲线, 曲线表明 2 种合金均表现出温度越高, 特征反应时间越短, 合金的吸氢速率越快的特点, 与实验得到的结果一致。

关键词: $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基合金; 磁热效应; 吸氢动力学模型方程; 特征反应时间

中图分类号: TG111.92

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4166-06

近年来, 基于磁热效应 (MCE) 的室温磁制冷材料由于在制冷领域具有非常大的应用潜能, 受到广泛关注与研究, 其中以 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基材料为典型代表。 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基磁制冷材料具有大的磁熵变、居里温度可调、成本低、无毒无污染等优点, 成为最具潜力的高性能磁制冷材料之一^[1-4]。

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物中 Si 含量会影响合金结构及磁性性能。在低 Si 含量 ($1.4 \leq x \leq 2.4$) 时, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物表现为 NaZn_{13} 型晶体结构, 具有铁磁性及一级相变特征, 具有较大的磁熵变。但由于其居里温度较低, 不能直接作为室温磁制冷材料使用, 而且其一级相变往往伴随有磁滞损耗, 导致合金材料制冷能力下降^[5-8]。为了提高居里温度, 增加磁热效应, 减小甚至消除磁滞损耗, 人们作了很多的研究。Hu^[2]等通过在 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 中添加 Co 取代 Fe 发现居里温度有显著提高, 但磁相变由一级变为二级, 磁熵变降低, 制冷能力下降。用 Pr 或 Nd 部分替代 La 能够增加材料的磁热效应, 但同时也增大了磁滞损失。Zhang^[9]首次通过 Rietveld 精修方法、SEM 微观分析研究了 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 中添加 B 对其相形成的影响, 发现加入 B 后形成 Fe_2B 相阻碍 1:13 相形成, 导致磁热效应降低, 但合金的居里温度明显提高。Chen 等^[10]研究发现 C 原子加入 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 合金后能提高合金的居里温度, 但随着 C 原子的增加, 会有杂相 $\alpha\text{-Fe}$ 出现, 磁滞损耗增大, 合金的有效制冷能力减弱。Fujita 等^[7,8]将氢加入 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 合金发

现居里温度升高, 且氢原子不影响该合金材料的巨磁热效应。研究发现, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 合金中引入间隙原子 B, C, H 等会引起金属晶格膨胀, 提高合金的居里温度, 磁滞损失也相应减小, 尤其是加入间隙原子 H 可以快速提高居里温度, 保留大的磁熵变并维持一级相变特征^[10-15]。基于气固相反应, 对 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基合金的氢含量与吸氢速率控制已成为研究热点。之后王金伟^[16]等采用 P-C-T 测试仪研究了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{0.4}$ 合金在不同温度下的吸氢动力学性能, 发现温度升高有利于合金氢化物形成。本研究主要从理论模型出发研究 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物的吸氢特性, 运用 Chou 模型建立 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 2 种合金的吸氢扩散系数与时间、温度的明确解析式, 通过有具体物理意义的关系式来定量讨论 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物吸氢性能的变化。

1 合金吸氢原理

在一定温度与压力下, 元素周期表中部分金属能够与氢发生反应, 形成金属氢化物。金属的吸氢反应是氢分子被吸附在金属表面后, 在合金表面元素的催化作用下分解成氢原子, 氢原子进入到金属晶格间隙中与合金发生反应形成金属间氢化物。金属吸氢反应过程主要从两方面考虑^[17]: (1) 氢进入金属被吸附在表面, 由分子态变成吸附态; (2) 吸附态的氢分子分解成原子进入晶格, 与金属相互作用形成氢化物。

收稿日期: 2019-12-17

作者简介: 刘永瑞, 女, 1994 年生, 硕士生, 北京工业大学应用数理学院, 北京 100124, E-mail: lyr2019lyr@163.com

2 La(Fe, Si)₁₃ 基合金吸氢过程分析

Fujita^[7,8]等人发现 La(Fe, Si)₁₃ 基化合物中氢的加入是通过间隙化实现的, 此时的氢化物为间隙型金属氢化物, 金属晶格吸氢膨胀后会使得合金点阵常数变大, 但不会导致合金结构的变化, 仍具有 NaZn₁₃ 型结构。立方 NaZn₁₃ 型结构中有较多的空位, 与 La, Fe, Si 原子相比, H 原子半径较小, 容易进入空隙位置, 形成间隙型合金氢化物。Martin^[18]等建立的吸氢模型认为 La(Fe, Si)₁₃ 基合金颗粒是具有相同半径与密度的球状颗粒^[19], 如图 1 所示, 其中 α 相是半径为 r 的金属合金, β 相是厚度为 x 的氢化物层, 整个球状合金的半径为 R_0 。

当氢进入合金粉末时, 会形成如图 1 所示的 β 相氢化物。La(Fe, Si)₁₃ 基间隙型金属氢化物的形成过程可分为 5 步: (1) 氢以气相形式扩散到合金表面; (2) 氢分子与金属表面接触后被吸附到金属表面, 作物理吸附反应; (3) 部分氢分子解离成氢原子扩散进入到金属的晶格中, 作化学吸附; (4) 氢原子在金属内部扩散并占据原子间的空隙位置^[10-16]; (5) 合金吸氢达到饱和形成间隙型氢化物。此模型认为氢在 β 相中的扩散过程是缓慢的, 其他过程反应较快, 基于以上吸氢过程分析, 研究合金在缓慢扩散过程的吸氢特性, 建立模型方程。

3 金属粉末吸氢模型方程及应用

合金吸氢过程属于气-固相反应, 基于气固反应动力学原理建立了多种模型, 如 JDM 模型^[20]、JMA 模型^[21]和 Chou 模型^[22,23]等。其中 Chou 模型明确赋予了每一步氢化反应具体的物理意义, 考虑了反应中每个物理和化学过程, 表明整个过程中氢原子的表面渗透与扩散过程较缓慢, 成为控制整个反应速度的关键,

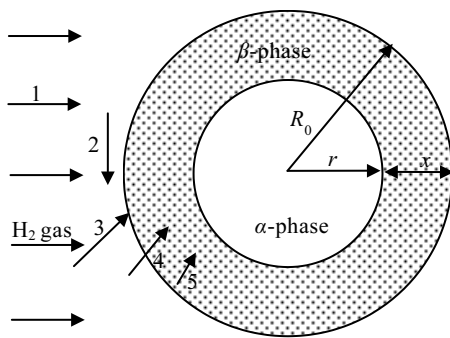


图 1 合金吸氢过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of hydrogen absorption process of alloy

建立模型方程过程如下:

如图 1 所示, 氢与金属表面接触后形成 β 相氢化物, 吸氢反应分数 ξ 与半径 r 的关系可表示为:

$$\xi = 1 - (r/R_0)^3 \quad (1)$$

设在氢气相与 β 相边界中氢分压平衡浓度为 $C_H^{\prime\beta}$, 在 α/β 相界面的平衡浓度为 $C_H^{\prime\alpha}$, 当氢化反应达到稳定状态时, $C_H^{\prime\alpha}$ 与 $C_H^{\prime\beta}$ 都为常数。由氢在合金中的扩散遵循 Fick 扩散定律^[24]可得:

$$J_H^\beta = -D_H^\beta \left(\frac{C_H^{\prime\beta} - C_H^{\prime\alpha}}{R_0 - r} \right) \quad (2)$$

其中, J_H^β 代表氢通量, D_H^β 为扩散系数。氢气扩散会使合金颗粒半径发生变化, 变化速率与氢通量有如下关系:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{J_H^\beta}{v_m} \quad (3)$$

其中, v_m 为一系数, 取决于物质本身及物质反应。结合式 (2)、(3) 可得:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_H^\beta}{v_m} \left(\frac{C_H^{\prime\beta} - C_H^{\prime\alpha}}{R_0 - r} \right) \quad (4)$$

将式 (1) 变形与式 (4) 结合得到:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{3D_H^\beta (C_H^{\prime\beta} - C_H^{\prime\alpha})}{R_0^2 v_m} \left(\frac{(1-\xi)^{2/3}}{(1-(1-\xi)^{1/3})} \right) \quad (5)$$

对式 (5) 变形积分便可得到吸氢反应分数与时间的关系式如下:

$$\xi = 1 - \left(1 - \sqrt[3]{\frac{2D_H^\beta (C_H^{\prime\beta} - C_H^{\prime\alpha})}{R_0^2 v_m} t} \right)^3 \quad (6)$$

为进一步简化, 定义“特征反应时间”^[22]:

$$t_{\xi=\phi} = \frac{(1-(1-\xi)^{1/3})^2}{\frac{2D_H^\beta (C_H^{\prime\beta} - C_H^{\prime\alpha})}{R_0^2 v_m}} \quad (7)$$

当金属吸氢量达到一个特定的反应分数, 比如 ϕ , 这个过程所需要的时间 $t_{\xi=\phi}$ 就被称作特征反应时间。将式 (7) 代入式 (6) 可得:

$$\xi = 1 - \left(1 - (1-\phi)^{1/3} \right) \sqrt[3]{\frac{t}{t_{\xi=\phi}}} \quad (8)$$

当 $\phi=1$ 时, $\xi=1$, 特征反应时间的物理意义是氢化反应完成所需要的时间。

至此, 我们利用式 (8) 模型方程分别研究 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5} 和 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 2 种合金的吸氢反应随时间的变化。Koch^[25]等的研究表明 NaZn₁₃ 型结构中有 7 种不同的空位, 其中最大空位称为 24d 位。

当 C 原子掺杂到 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 中会占据合金的 24d 位^[26], 使晶格膨胀, 体积增大, Fe-Fe 间相互作用增强, 从而合金的活化能增大。根据 Arrhenius 定理:

$$D_{\text{H}}^{\beta} = D_{\text{H}}^{0\beta} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right) \quad (9)$$

其中, $D_{\text{H}}^{0\beta}$ 是取决于吸氢材料本身与温度无关的扩散常数, $\Delta\varepsilon$ 代表吸氢活化能, R 是理想气体常数, T 代表开尔文温度。当温度不变时, 合金的活化能增大会导致扩散系数减小。由式 (6) 可知, 假设其他参数为定值, 合金的吸氢反应时间 t 会随扩散系数 D_{H}^{β} 的减小而增大。

Zhao^[27]等通过实验研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 合金的吸氢动力学曲线, 如图 2 所示。

图 2 所示的实验结果表明, 在相同温度 $T=623\text{ K}$ 和压力 $P=0.1\text{ MPa}$ 的条件下, 2 种合金的吸氢速率有明显差异, 吸氢量也有所不同。 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 完全吸氢所用时间大约为 24 min, 而 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 所用时间约为 204 min, 加入 C 原子之后合金的吸氢速率明显减慢, 特征反应时间增大。 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 合金的吸氢速率减慢是由于合金中 C 原子的引入, 致使晶格体积膨胀, 增加了 Fe 原子间的相互作用, 从而影响氢气扩散。结合模型方程中扩散系数与温度、活化能等的具体关系式 (9) 可知: 在温度不变的情况下, 合金活化能的增大会导致其扩散系数减小。实验结果表明 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 合金的吸氢速率减慢, 这可能是由于加入 C 原子后合金的活化能增大, 扩散系数 D_{H}^{β} 变小。此外, 还可以看出, 加入 C 原子后的化合物吸氢饱和量也会相对减少, 这是因为

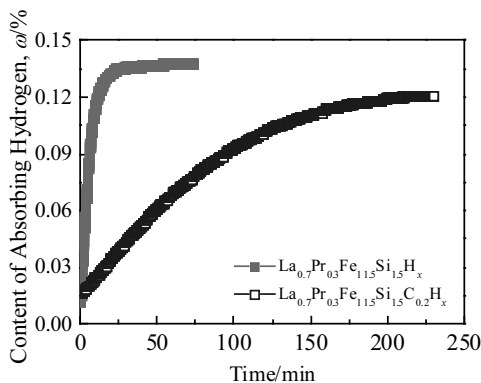


图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 合金在 0.1 MPa 和 623 K 下的吸氢动力学曲线

Fig.2 Variation curves of absorbing hydrogen with time for $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ and $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ under 0.1 MPa and 623 K

C 原子和 H 原子都是作为间隙原子加入合金, 占据晶格相同的间隙位。

通过分析图 2 中 2 种合金 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 的吸氢数据, 可知二者的特征反应时间分别是 $t_{\xi=0.135}=24\text{ min}$, $t'_{\xi=0.12}=204\text{ min}$ 。将特征反应时间分别代入式 (8), 可得 2 种合金的吸氢反应分数随时间变化的关系为:

$$\xi = 1 - \left(1 - \left(1 - (1 - 0.135)^{1/3}\right) \sqrt{\frac{t}{24}}\right)^3 \quad (10)$$

$$\xi' = 1 - \left(1 - \left(1 - (1 - 0.12)^{1/3}\right) \sqrt{\frac{t'}{204}}\right)^3 \quad (11)$$

由上述关系式可以看出, 随着时间的增加, 吸氢反应分数不断增大。根据上述 2 种合金吸氢反应的具体关系式, 我们得到了它们的吸氢曲线如图 3 所示。

其中黑色线代表 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 合金特征反应时间前的吸氢曲线, 红色线代表 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 合金特征反应时间前的吸氢曲线。曲线的斜率表示合金吸氢速率的快慢, 可以看出加入 C 原子之后合金的速率明显减慢。由于合金的氢化反应具有可逆性, 加入 C 原子后吸氢反应速率变慢, 说明此合金氢化物的稳定性较好, 有利于进一步研究其吸氢特性。对比图 2 与图 3 可知, 在达到特征反应时间之前, 由式 (10)、(11) 模拟得到的 2 种合金吸氢反应曲线与图 2 所示的实验结果一致。这可以用来比较 2 种不同成分合金在特征反应时间前的吸氢变化趋势。对于特征反应时间之后的研究, 需进一步完善模型, 增加新的限定条件。

$\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基磁热合金材料发生氢化反应时, 氢化物的稳定性较差, 这是由于氢原子较小, 进入金属晶格容易扩散, 但不会稳定在固定位置上, 氢会从一个位置跳到另一个位置^[28], 所以金属氢化物的稳定性

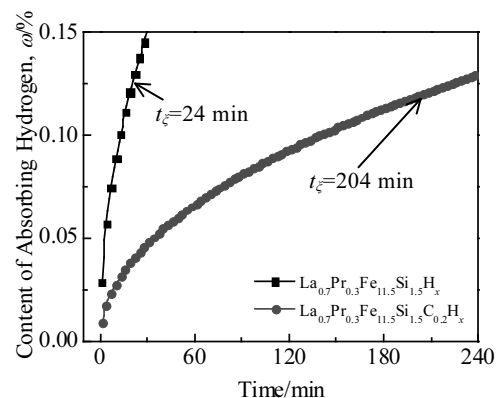


图 3 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 的吸氢动力学模拟曲线

Fig.3 Simulation curves of absorbing hydrogen with time for $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ and $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$

成为亟待解决的问题。王金伟^[16]等人研究发现温度的改变会影响合金的氢化反应, 在 30~80 °C 范围内, 温度升高会加快 LaFe_{11.6}Si_{1.4} 的吸氢速率, 有利于氢化物形成。通过分析模型方程 (7) 和 (9) 可知, 特征反应时间与温度有关, 随着温度的升高, 合金的吸氢特征反应会随之加快, 吸氢速率变快。合金的吸氢反应分数与温度的具体关系式推导如下:

将式 (9) 代入式 (7) 中可得:

$$t_{\xi=\phi}(T) = \frac{(1-(1-\phi)^{1/3})^2}{2D_H^\beta (C_H^{\prime\prime\beta} - C_H^{\prime\beta}) \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right)} \cdot \frac{1}{R_0^2 v_m} \quad (12)$$

同样地, 可以得到初始温度 T_0 下特征反应时间为:

$$t_{\xi=\phi}(T_0) = \frac{(1-(1-\phi)^{1/3})^2}{2D_H^\beta (C_H^{\prime\prime\beta} - C_H^{\prime\beta}) \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{RT_0}\right)} \cdot \frac{1}{R_0^2 v_m} \quad (13)$$

结合式 (12)、(13) 得:

$$t_{\xi=\phi}(T) = t_{\xi=\phi}(T_0) \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (14)$$

将式 (14) 代入式 (8) 中可得温度对吸氢反应的影响关系式如下:

$$\xi = 1 - \left(\frac{1 - (1 - (1 - \phi)^{1/3}) \sqrt{\frac{t}{t_{\xi=\phi}(T_0)}}}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)} \right)^3 \quad (15)$$

将由图 2 得到 2 种合金 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5} 和 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 的特征反应时间: $t_{\xi=0.135}=24$ min、 $t'_{\xi=0.12}=204$ min; 特定吸氢分数: $\phi=0.135$ 、 $\phi'=0.12$, 分别代入式 (15), 将其分别简化为式 (16)、(17):

$$\xi = 1 - \left(\frac{1 - 0.047 \sqrt{\frac{t}{24}}}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623}\right)\right)} \right)^3 \quad (16)$$

$$\xi' = 1 - \left(\frac{1 - 0.042 \sqrt{\frac{t'}{204}}}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623}\right)\right)} \right)^3 \quad (17)$$

由上述公式可知: 随着温度的升高, 2 种合金的吸氢反应速率会变大。为了进一步明确关系式中吸氢反应分数随温度的变化, 需确定方程式中合金的关键参量活化能值。根据式 (15), 设定其中的 ξ 为常量,

在不同温度 T' 、 T'' 条件下, 可以得到不同的吸氢时间 t' 、 t'' , 方程如下:

$$\xi = 1 - \left(\frac{1 - (1 - (1 - \phi)^{1/3}) \sqrt{\frac{t'}{t_{\xi=\phi}(T_0)}}}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_0}\right)\right)} \right)^3 \quad (18)$$

$$\xi = 1 - \left(\frac{1 - (1 - (1 - \phi)^{1/3}) \sqrt{\frac{t''}{t_{\xi=\phi}(T_0)}}}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2R} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T_0}\right)\right)} \right)^3 \quad (19)$$

结合式 (18)、(19), 消掉两式中的 ϕ 与 $t_{\xi=\phi}(T_0)$ 参量可得:

$$\Delta\varepsilon = R \ln \left(\frac{t''}{t'} \right) / \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right) \quad (20)$$

Kohno^[29]等研究了新型的三元 La-Mg-Ni 系储氢合金的储氢性能, 之后 Chou^[24]等运用新模型研究了 LaNiMg₁₇ 合金在不同温度下的吸氢特性曲线。同样地, 我们可以运用新模型来研究三元系的 La-Fe-Si 系磁制冷材料, 探究温度对合金吸氢特性的影响。我们假设在温度为 623 K 的条件下 La(Fe, Si)₁₃ 基合金的活化能约为 70 000 J/mol, R 是理想气体常数, 数值约为 8.3, 所以式 (16)、(17) 分别简化为:

$$\xi = 1 - \left(\frac{1 - 0.047 \sqrt{\frac{t}{24}}}{\exp\left(-4217 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623}\right)\right)} \right)^3 \quad (21)$$

$$\xi' = 1 - \left(\frac{1 - 0.042 \sqrt{\frac{t'}{204}}}{\exp\left(-4217 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{623}\right)\right)} \right)^3 \quad (22)$$

模型方程 (21) 和 (22) 中明确给出 2 种合金吸氢反应分数在一定温度条件下随时间的变化关系, 其中合金的特征反应时间是关键参数, 反映合金吸氢的动力学特征, 特征时间越小, 吸氢速率越快; 并且随着温度升高, 合金的吸氢速率加快。

根据上述两式, 若给定温度便可定量反映出合金吸氢反应分数随时间的变化情况。设定温度分别为 600、623 和 630 K, 将其分别代入式 (21)、(22), 可以得到 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5} 和 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 合金吸氢反应分数随时间的变化曲线如图 4、图 5 所示。

由图 4、5 可以看出, 随着温度的升高, 合金的吸氢速率加快, 吸氢量很快达到饱和。此外, 温度的改

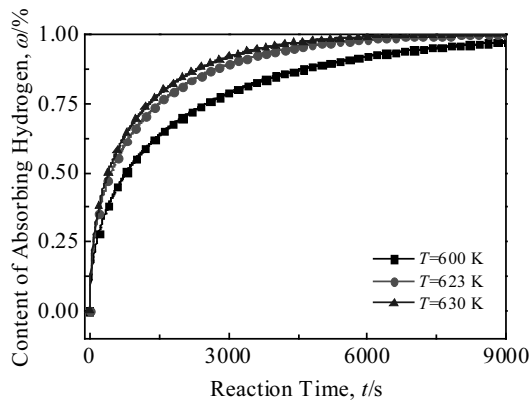


图 4 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5} 合金吸氢模拟曲线

Fig.4 Simulation curves of absorbing hydrogen with time for La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}

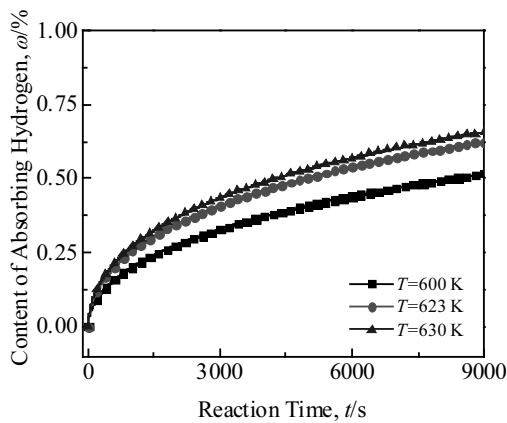


图 5 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 合金吸氢模拟曲线

Fig.5 Simulation curves of absorbing hydrogen with time for La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2}

变会影响合金吸氢的特征反应时间，温度越高，特征反应时间越短，合金的吸氢速率越快。

由图 4 中 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5} 的模型曲线分别得到在 T'=600 K、T''=630 K 下的特征吸氢时间约为 t'=100 min、t''=75 min。根据式 (20) 可得：

$$\Delta\varepsilon = 8.3 \ln \left(\frac{75}{100} \right) / \left(\frac{1}{630} - \frac{1}{600} \right) \quad (23)$$

其中，R=8.3，计算得到该合金的活化能约为 30 000 J/mol。同样由图 5 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 的模型曲线可得 T'=600 K 时，t'=150 min；T''=630 K 时，t''=100 min。由此可得 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 的活化能为：

$$\Delta\varepsilon = 8.3 \ln \left(\frac{100}{150} \right) / \left(\frac{1}{630} - \frac{1}{600} \right) \quad (24)$$

上式计算结果约为 42 000 J/mol。比较由模型方程求得的 2 种合金的活化能值，可以得到，加入 C 原子

后，合金的活化能增大。因此由模型方程分析得到的结果与实验分析得到结果一致：La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 合金中因为有 C 原子的引入，使晶格体积膨胀，合金的活化能增大，从而导致吸氢扩散系数减小，合金的吸氢速率减慢。

至此，通过在模型方程中引入特定的参量，利用具体的关系式确定对合金吸氢速率的影响，很好地解释了 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5} 和 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 2 种合金的吸氢特性。

4 结 论

1) 利用储氢材料的吸氢模型对室温磁制冷材料 La(Fe, Si)₁₃ 基合金的吸氢反应作进一步分析，通过模型方程很好地解释了合金的吸氢特性，其中 Chou 模型方程中的各个参量都具有特定的物理意义，可以具体分析合金吸氢特性。

2) 将 Chou 模型对 La(Fe, Si)₁₃ 基合金加以应用，发现由方程得出的计算结果与实验结果分析基本一致。主要探究了 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5} 和 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}-C_{0.2} 合金的吸氢反应分数与时间、温度的具体关系，通过具体的方程式明确影响合金吸氢反应的因素，之后运用方程模拟出 2 种合金的吸氢动力学曲线，直观地表明了合金的吸氢特性。将模型方程与模拟曲线相结合得出，在相同的温度、压力条件下，La_{0.7}Pr_{0.3}-Fe_{11.5}Si_{1.5} 合金在特征反应时间之前的吸氢速率比 La_{0.7}Pr_{0.3}Fe_{11.5}Si_{1.5}C_{0.2} 合金吸氢速率快；对同一种合金，在不同的温度条件下，随着温度的升高，合金的吸氢速率加快。

参考文献 References

[1] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong *et al. Physical Review B*[J], 2001, 64(1): 012 409

[2] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong *et al. Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(5): 826

[3] Xiao Sufen(肖素芬), Chen Yungui(陈云贵), Guan Denggao(管登高) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 869

[4] Zheng Xinqin(郑新奇), Shen Jun(沈俊), Hu Fengxia(胡凤霞) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2016, 65(21): 217 502

[5] Zeng Guogang(曾国刚), Chen Yungui(陈云贵), Chen Xiang(陈湘) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2556

[6] Chen Xiang(陈湘), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbai(唐永柏) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(14): 147 502

- [7] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y *et al. Physical Review B*[J], 2003, 67(10): 104 416
- [8] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K *et al. Physical Review B*[J], 2001, 65(1): 014 410
- [9] Zhang Hu, Long Yi, Cao Qi *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2010, 322(13): 1710
- [10] Chen Yuanfu, Wang Fang, Shen Baogen *et al. Chinese Physics J*, 2002, 11(7): 741
- [11] Zhang Dengkui(张登魁), Zhao Jinliang(赵金良), Zhang Hongguo(张红国) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(19): 197 501
- [12] Luo Huihui(罗辉辉), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbai(唐永柏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2136
- [13] Xu Lei, Zhao Jinliang, Yang Jingjie *et al. Chinese Physics B*[J], 2017, 26(6): 067 502
- [14] Zhao Jinliang, Shen Jun, Hu Fengxia *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2010, 107(11): 113 911
- [15] Zhang Hu, Hu Fengxia, Sun Jirong *et al. Science China Physics, Mechanics and Astronomy*[J], 2013, 56(12): 2302
- [16] Wang Jinwei(王金伟), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbai(唐永柏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2001
- [17] Barbir F, Gómez T. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1996, 21(10): 891
- [18] Martin M, Gommel C, Borkhart C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 238(1-2): 193
- [19] Liu Jing(刘 静). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2009
- [20] Cui X Y, Li Q, Chou K C *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16(5): 662
- [21] Muthukumar P, Satheesh A, Linder M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(17): 7253
- [22] Chou K C, Xu K D. *Intermetallics*[J], 2007, 15(5-6): 767
- [23] Qun L, Xue H A. *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2010, 35(15): 7842
- [24] Chou K C, Li Q, Lin Q *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2005, 30(3): 301
- [25] Koch E, Fischer W Z. *Zeitschrift für Kristallographie*[J], 1996, 211(4): 251
- [26] Liu X B, Altounian Z, Beath A D. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2004, 95(11): 7067
- [27] Zhao Jinliang, Shen Jun, Zhang Hu *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 520: 277
- [28] Oosumi T. *Characters and Application of Metal Hydrides*(金属氢化物的性质与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990
- [29] Knhno T, Yoshida H, Kawashima F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 311(2): L5

Research on Applications of Chou Model in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ -Base Magnetic Materials

Liu Yongrui, Zhao Jinliang, Jiao Yujia

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

Abstract: A new model, Chou model, for predicting the fraction of hydriding reaction in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds was studied. This model is simple and practical, which offers the fraction of hydrogen absorption as a function of time and temperature explicitly. The basic principle and reaction mechanism of hydrogen absorption of alloy materials are briefly introduced. Besides, the “characteristic absorption time” as a new concept has been introduced, which directly reflects the hydrogen absorption rate of the alloy. The shorter the characteristic absorption time is, the faster the hydrogen absorption rate is. Chou model quantitatively explores the hydrogen-absorbing reaction characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ and $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ alloys. At the same time, the change of temperature also affects the hydrogen absorption characteristics of the alloys. The relationship between the fraction of hydrogen absorption and the temperature is obtained by the model equation, indicating that the higher the temperature, the shorter the characteristic absorption time, and the faster the hydrogen absorption rate of the alloys, which is consistent with the experimental results.

Key words: $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds; magnetocaloric effect; hydrogen-absorbing dynamics model equation; characteristic absorption time

Corresponding author: Zhao Jinliang, Ph. D., Associate Professor, College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, E-mail: zhaojinliang@bjut.edu.cn