

批量制备 La-Fe-Si 系磁热材料的磁热性能和制冷性能研究

郭亚茹 黄焦宏 金培育 刘翠兰 程娟 张英德 李兆杰 戴默涵 张建平 高磊
王鹏宇 裴昊

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室 包头 014030)

摘要 使用中频熔炼炉批量制备公斤级 $(\text{La,Ce})(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{H}_y$ 磁热材料, 对合金的磁热性能和制冷性能进行了研究。结果表明: 合金的居里温度随 Mn 含量的增加而降低, 分别为 292.9、287.8 和 283.9 K。在 2 T 外加磁场下, 合金最大等温磁熵变达到 12.0 J/(kg · K), 半峰宽最大为 11 K, 3 种合金的相对制冷能力分别为 110.2、132.0 和 110.0 J/kg。使用课题组自制的磁热效应测量仪, 得到变化磁场为 1.5 T 时, 3 种合金的最大绝热温变分别为 3.48、3.14 和 2.96 K。将 3 种合金分层装入主动式磁蓄冷器中, 在课题组自制的磁制冷样机上测试制冷性能, 当设定环境温度为 295 K, 可实现 16.9 K 的制冷温跨。

关键词 批量制备; $(\text{La,Ce})(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{H}_y$ 磁热材料; 磁热性能; 制冷性能

中图分类号: TB61⁺1;TB61⁺2; O482.6

文献标识码: A

Study of Magnetocaloric Properties and Refrigeration Performance for

Batch Preparation La-Fe-Si Based Magnetocaloric Materials

Guo Yaru Huang Jiaohong Jin Peiyu Liu Cuilan Cheng Juan Zhang Yingde

Li Zhaojie Dai Mohan Zhang Jianping Gao Lei Wang Pengyu Pei Hao

(Baotou Research Institute of Rare Earths, State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou, 014030, China)

Abstract The magnetocaloric properties and refrigeration performance of batch preparation $(\text{La,Ce})(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{H}_y$ magnetocaloric materials are studied in this paper. After heat treatment and hydrogenation, the curie temperature for M1, M2 and M3 is 292.9 K, 287.8 K and 283.9 K, which decreases with Mn content increasing. The appearance of the inflection point in Arrott plots for three alloys implies the occurrence of itinerant electron metamagnetic transition. The maximum isothermal magnetic entropy change reaches up to 12.0 J/kg K for M2 under the magnetic field change of 2 T and the full width at half maxima is 11 K. The relative cooling capacity (RCP) is 110.2 J/kg, 132.0 J/kg and 110.0 J/kg for M1, M2 and M3, respectively. The adiabatic temperature change is measured using self-made devices under applied field of 1.5T. The maximum adiabatic temperature change is 3.48 K, 3.14 K and 2.96 K for M1, M2 and M3, respectively. A 16.9 K of the maximum refrigeration temperature span is obtained by cascading three alloys and measuring at ambient temperature of 295 K.

Keywords batch preparation; $(\text{La,Ce})(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{H}_y$ magnetocaloric materials; magnetocaloric properties; refrigeration performance

收稿日期: 2023-10-25; 修回日期: 2024-01-09; 录用日期: 2024-01-31

当磁热材料环境所处的温度或磁场发生变化时, 会发生铁磁态与顺磁态之间的转变, 材料从环境吸热或向环境放热, 该现象被称为磁热效应^[1-2]。近年来, 应用材料的磁热效应进行制冷的室温磁制冷技术引起广泛关注, 相比传统气体压缩制冷, 具有高效、节能环保的优点, 是最有希望替代传统气体压缩制冷的技术之一^[3-5]。典型的室温磁热材料包括 Gd 及 Gd 系合金、MnFe(P, Se)、Ni-Mn 基合金以

及 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 系合金等^[6-12]。其中, $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 系合金磁热性能高、原料充足且成本低、成分无毒, 被认为是最有潜力应用于磁制冷机的磁热材料之一^[1,13]。 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 合金的居里温度通常约为 200 K, 远低于室温, 从实用角度而言, 不适合用于室温磁制冷机^[14-15]。在 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 合金中引入间隙原子——氢原子, 能够将合金的居里温度提高至室温甚至更高, 同时保持较高的磁熵变^[16-17]。另外, 具有一级相变特征的 $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ 合金, 铁磁-顺磁转变温度范围狭窄, 在制冷机中作为磁工质使用时得到的制

基金项目: 国家自然科学基金(52171187)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.52171187).)

冷温跨有限,严重限制了其在室温磁制冷技术中的应用。通过逐级串联不同居里温度的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 合金,可以拓宽制冷温跨^[18-19]。因此,为了得到高性能的室温磁制冷机, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 合金居里温度的调控至关重要。不饱和吸氢或饱和吸氢后再部分放氢,可以连续调节合金的居里温度^[20-21],但是合金在居里温度附近存放或使用容易出现劈裂现象,即合金中氢原子偏析,形成富氢相和贫氢相,导致合金的磁热性能降低^[22-23]。研究表明,使用 Mn 原子部分替代 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 合金中的 Fe 原子,合金的居里温度随 Mn 原子含量增加而降低,但由于随着 Mn 原子含量增加,合金的磁转变逐渐从一级向二级过渡,会导致磁热性能降低^[14]。另外,由于 Ce 原子的原子半径更小且自身携带非零磁矩,部分替代 La 原子,同样可以降低合金的居里温度,还能够增强合金的磁热性能^[24]。具有一级相变的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 合金,通过饱和氢化 $(\text{La},\text{Ce})(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金,能够实现连续调节合金居里温度,同时保证合金的磁热性能。本研究使用中频悬浮炉批量制备不同 Mn 原子掺杂量的系列 $(\text{La},\text{Ce})(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 合金,研究合金的居里温度变化规律和磁热性能,并研究其在磁制冷机中的制冷性能。

1 实验

1.1 合金制备

原料为工业纯金属 La、Ce、Fe、Mn、Si,纯度均大于 99.9%,按照名义成分 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.55-x}\text{Mn}_{0.15+x}\text{Si}_{1.3}$ ($x=0.015, 0.035, 0.055$) 进行配比,使用中频悬浮熔炼炉批量制备 $(\text{La},\text{Ce})(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}$ 合金,每炉合金 4.5 kg。随后放入真空退火炉中进行热处理,在真空状态下加热至 1090 °C,然后充入氩气至大气压,保温 144 h,之后水冷。将热处理后的合金破碎,筛选出适当尺寸的颗粒放入氢气旋转热处理炉中,在真空状态下加热至 320 °C 后,充氢气至 0.13 MPa,保温 210 min,得到 $(\text{La},\text{Ce})(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ 不规则合金颗粒,使用氮氧分析仪测试得到合金中的 $y=1.7$ 。为了方便起见,

将上述 3 种合金分别标记为 M1、M2 和 M3。

1.2 结构与磁热性能测试

使用布鲁克 D8 X 射线衍射仪测定 M1、M2 和 M3 合金的相结构,采用绝热法计算合金中各相的含量。使用振动样品磁强计进行测试,得到合金磁场强度随温度变化的 ($M-T$) 曲线,以及在不同温度下的绝热磁化曲线 ($M-H$),以确定合金的居里温度 T_c 并计算等温磁熵变 $-\Delta S_M$ 。使用自制的磁热效应测量仪 (XHY-II) 测试合金的绝热温变 ΔT_{ad} 。

1.3 制冷性能测试

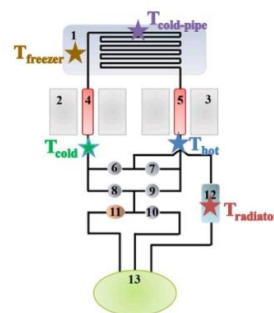
使用课题组自主研发的磁制冷样机 (图 1) 测试合金的制冷性能。



图 1 课题组自主研发的磁制冷样机

Fig.1 Self-developed magnetic refrigeration prototype

图 2 所示为磁制冷样机的原理^[25]。磁场系统采用独特的聚磁技术,由双环双组圆柱形永磁体组成,产生的磁场在 0.05~1.35 T 变化。磁制冷样机中包含 2 个 AMR (主动式磁蓄热器,active magnetic regenerator),由塑料管加工而成,填充长度为 250 mm,内径为 30 mm。



1 制冷室; 2,3 磁场系统; 4,5 AMR; 6~10 电磁阀; 11 水泵; 12 散热器; 13 蓄水池。

图 2 磁制冷样机原理^[25]

Fig.2 Principle of magnetic refrigeration prototype^[25]

氢化后的合金为不规则形状颗粒，使用筛网筛选出粒度为 0.6~0.7 mm 的部分，按照顺序依次装入 AMR 中，图 3 所示为 AMR 内部 3 种合金分布的示意图，每个 AMR 中各合金的质量分布如表 1 所示。使用式(1)计算每个 AMR 的孔隙率 ε ^[26]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{m_{MCM}}{\rho_{MCM}}}{V_h} \quad (1)$$

式中: $V_h = 707 \text{ cm}^3$; $\rho_{MCM} = 7 \text{ g/cm}^3$, 计算得到两个 AMR 的孔隙率分别为 48.1%和 46.7%。



图 3 AMR 内部合金颗粒分布示意图
Fig.3 Schematic drawings of three-layered AMR

表 1 每个 AMR 中 M1、M2 和 M3 合金的质量
Tab.1 Mass of M1、M2 and M3 alloys for each AMR

AMR	M1	M2	M3	总质量/g
AMR1	233	213	196	642
AMR2	206	219	234	659

为了降低合金的腐蚀速度，使用偏酸性水溶液作为换热流体，设定换热流体的流速和换热时间分别为 1 L/min 和 2 s。利用率作为控制磁制冷机性能的一个关键参数，定义为一次换热交换的热量与磁制冷材料的热容量之比^[27]:

$$\Phi = \frac{\rho_{HTF} c_{HTF} V_{HTF} t_{HTF}}{m_{MCM} c_{MCM}} \quad (2)$$

式中: ρ_{HTF} 、 c_{HTF} 和 c_{MCM} 的值分别为 1 g/cm^3 、 $4210 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ 和 $501 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, 计算得到 2 个 AMR 的利用率分别为 0.44 和 0.43。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 4 所示为 M1、M2 和 M3 合金样品的室温

XRD 图谱。3 种合金样品的主相均为面心立方 NaZn_{13} 型结构 (Fm3c) 的 1:13 相，同时含有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相。这与 Chen Xiang 等^[28]的研究结果一致， La(Fe,Si)_{13} 合金长时间退火并淬火或随炉冷却后仍伴随有少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相。

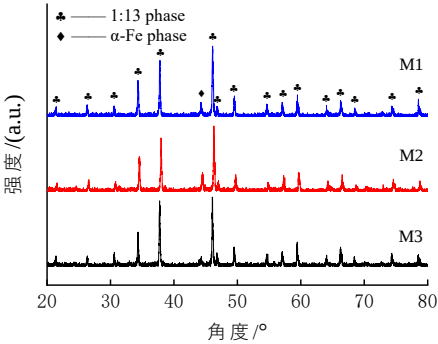


图 4 M1、M2 和 M3 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns for M1、M2 and M3 alloys

2.2 磁热性能

使用 Versalab 振动样品磁强计进行测试，得到 M1、M2 和 M3 合金的 M - T 曲线，如图 5 所示，外加磁场为 500 Oe。在磁有序转变温度附近，3 种合金的磁化强度发生突变，表明合金的磁相变为一二级相变。M1、M2、M3 这 3 种合金的 Mn 原子含量逐渐增加，对应图中的 M - T 曲线逐渐向低温方向平移。

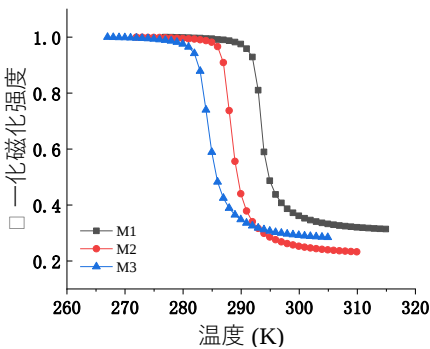


图 5 M1、M2 和 M3 合金在 500 Oe 外加磁场下的 M - T 曲线

Fig.5 M - T curves for M1、M2 and M3 alloys when applied magnetic field of 500 Oe

M - T 曲线求导得到 dM/dT - T 曲线，如图 6 所示。曲线的极小值点对应的温度即为合金的居里温度。根据图 3，M1、M2、M3 这 3 种合金的居里温度分

别为 292.9、287.8 和 283.9 K。使用 Mn 原子部分替代 Fe 原子后,进入 1:13 相中的 Mn 原子会减弱 Fe-Fe 原子间的交换耦合作用^[17],合金的居里温度降低,这与 V. Basso 等^[15]的研究结果一致。图中,3 种合金在顺磁状态的磁化强度均不为零,这是由于合金中存在少量 α -Fe 相,与 XRD 测试结果一致。

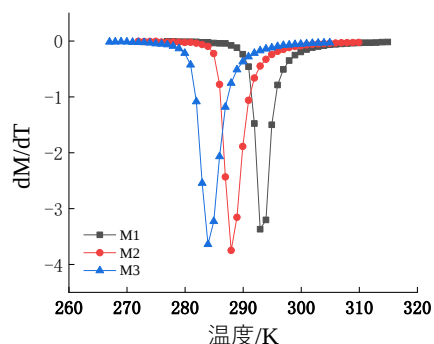
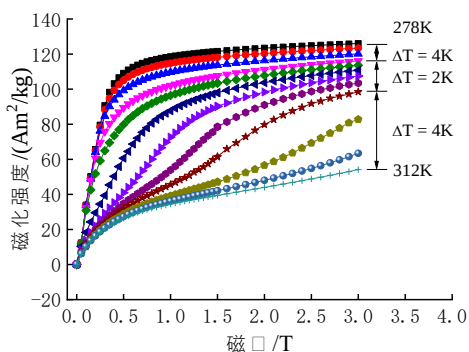


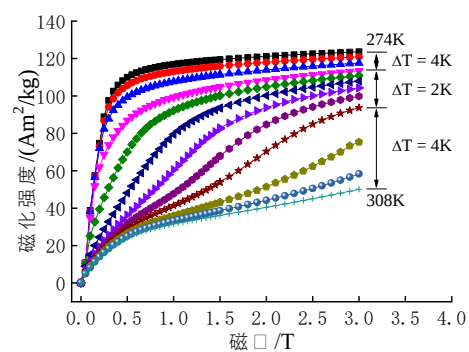
图 6 M1、M2 和 M3 合金在 500 Oe 外加磁场下的 $dM/dT-T$ 曲线

Fig.6 $dM/dT-T$ curves for M1、M 2 and M3 alloys when applied magnetic field of 500 Oe

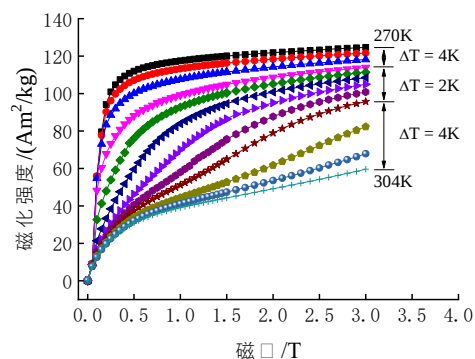
在较宽的温度范围内测试了 M1、M2 和 M3 合金的等温磁化 ($M-H$) 曲线,如图 7 所示。最大磁场为 3 T,在居里温度附近测试温度间隔为 2 K,远离居里温度处测试温度间隔为 4 K。图中的“S 形”曲线表明 3 种合金在略高于居里温度附近的温区发生巡游电子变磁转变,表现为一级磁性转变特征。



(a)M1 合金



(b)M2 合金

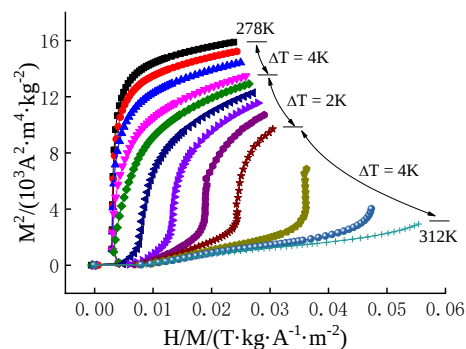


(c)M3 合金

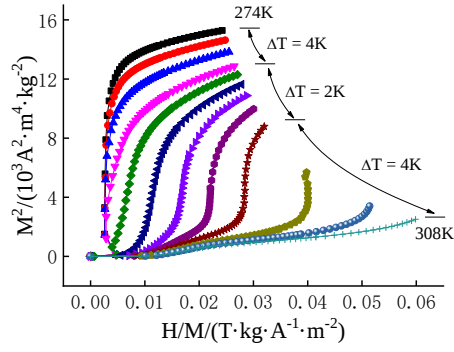
图 7 M1、M2 和 M3 合金的等温磁化曲线

Fig.7 Isothermal magnetization curves for M1、M2 and M3 alloys

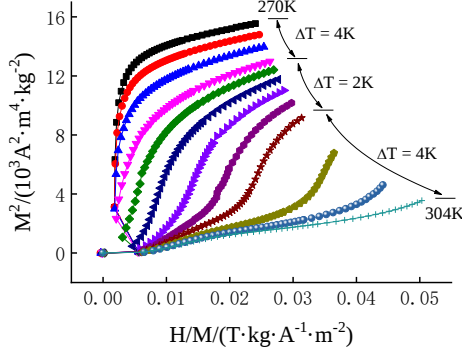
为了进一步确定合金的磁相变类型,将 $M-H$ 曲线转变为 Arrott 曲线 (M^2-H/M),如图 8 所示。可知,在略高于居里温度的温区,3 种合金的 Arrott 曲线均有拐点出现,根据 I-S 模型,Arrott 曲线的负斜率或拐点均表明合金在温度略高于居里温度时发生从顺磁序到铁磁序的场致一级磁相变^[25]。



(a)M1 合金



(b)M2 合金



(c)M3 合金

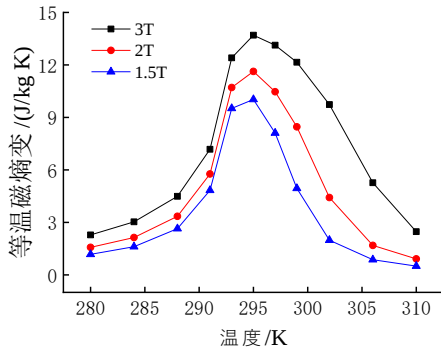
图 8 M1、M2 和 M3 合金的 Arrott 曲线

Fig.8 Arrott curves for M1、M2 and M3 alloys

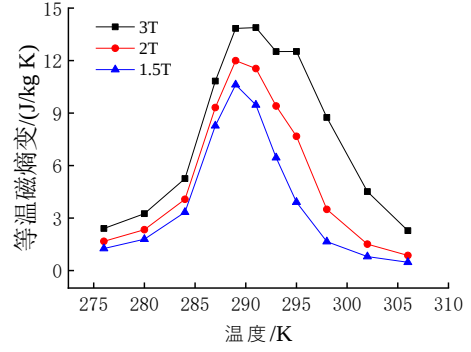
为了表征 3 种合金的磁热性能,结合图 6 的合金等温磁化数据,使用 Maxwell 方程(式(3))^[13],分别计算了 M1、M2、M3 这 3 种合金在 0~1.5 T、0~2 T、0~3 T 的等温磁熵变,得到合金的等温磁熵变随温度的变化曲线 ($\Delta S_M - T$),如图 9 所示。

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3)$$

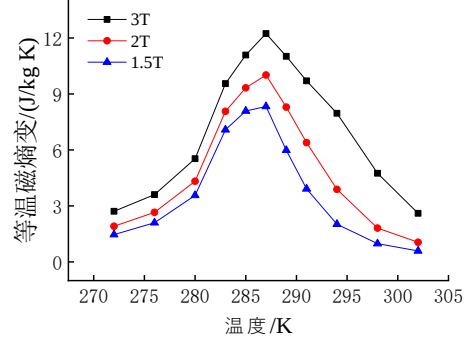
随着磁场变化增加,3 种合金的 $\Delta S_M - T$ 曲线均出现不对称拓宽,这是由合金在高于居里温度处发生的巡游电子变磁转变导致的。



(a)M1 合金



(b)M2 合金



(c)M3 合金

图 9 M1、M2 和 M3 合金的 $\Delta S_M - T$ 曲线

Fig.9 $\Delta S_M - T$ curves for M1、M2 and M3 alloys

3 种合金在 2 T 变化磁场下的磁热性能如表 2 所示。最大等温磁熵变分别为 11.6、12.0 和 10.0 J/(kg · K)。同时,对应的半峰宽 (δT_{FWHM}) 分别为 9.5、11 和 11 K,由此,计算 3 种合金的相对制冷能力 ($RCP = \Delta S_{M,max} \delta T_{FWHM}$)^[25]为 110.2、132.0 和 110.0 J/kg。

表 2 2 T 变化磁场下 M1、M2 和 M3 合金的磁热性能

Tab.2 The magnetocaloric properties of M1、M2 and M3 alloys under a changed magnetic field of 2 T

合金	$\Delta S_{M,max}/[J/(kg \cdot K)]$	T_{peak}/K	$\delta T_{FWHM}/K$	RCP/(J/kg)
M1	11.6	295	9.5	110.2
M2	12.0	289	11	132.0
M3	10.0	287	11	110.0

使用直接测量法测量了合金升温退磁时的绝热温变,磁场变化为 1.5 T,得到结果如图 10 所示。图中,3 种合金的最大绝热温变分别为 3.48、3.14 和 2.96 K,随着合金中 Mn 原子含量的增加而降低。

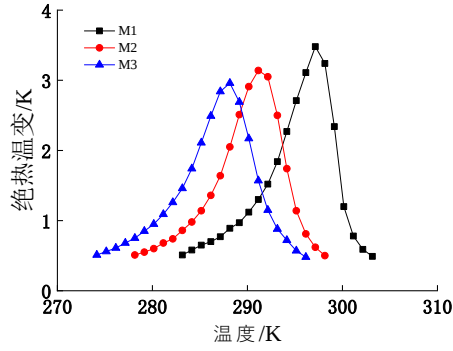
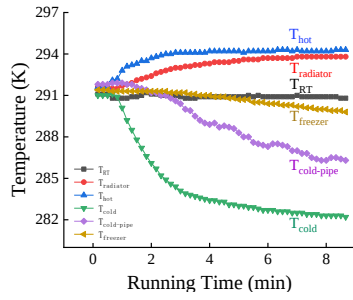


图 10 M1、M2 和 M3 合金的 $\Delta T_{ad}-T$ 曲线

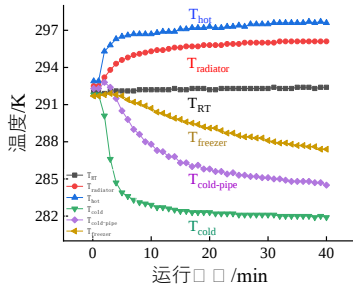
Fig.10 $\Delta T_{ad}-T$ curves for M1、M2 and M3 alloys

2.3 制冷性能

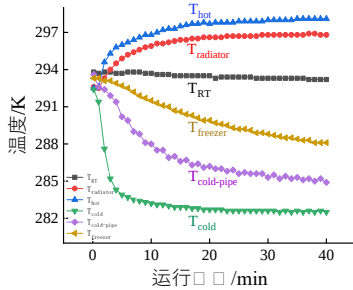
图 11 所示为磁制冷样机无负载运行时关键参数随时间的变化,磁制冷样机的运行频率为 0.2 Hz,设定环境温度分别为 290、292、293、295 和 297 K。每个参数的具体测量位置如图 2 所示。



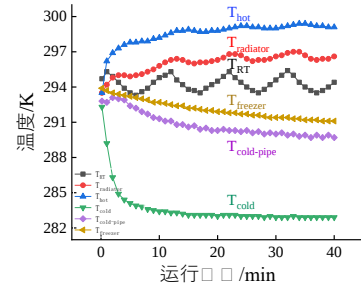
(a)设定环境温度 290 K



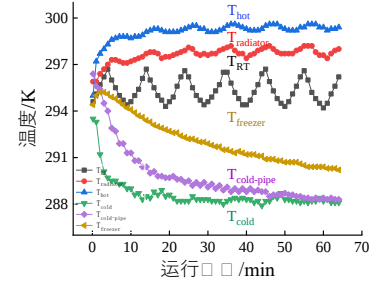
(b)设定环境温度 292 K



(c)设定环境温度 293 K



(d)设定环境温度 295 K



(e)设定环境温度 297 K

图 11 磁制冷样机关键参数随时间的变化

Fig.11 Variation of key parameters for magnetic refrigeration prototype with time

由图 11 可知,一段时间后,制冷机的热端温度及冷端温度均趋于恒定,分别为 294.3 K 和 282.2 K、298.1 K 和 281.7 K、298.1 K 和 281.9 K、299.8 K 和 282.9 K、299.6 K 和 287.9 K,得到制冷温跨 ($\Delta T_{span} = T_{hot} - T_{cold}$) 分别为 12.1、16.4、16.2、16.9 和 11.7 K。随着环境温度的升高,制冷温跨表现出先升高后降低的趋势,在环境温度设定为 295 K 时,得到的制冷温跨最大。结合图 6 的分析结果,3 种合金的居里温度分别为 292.9、287.8 和 283.9 K,可见,当设定环境温度略高于合金的居里温度时,能够得到更好的制冷效果^[29-30]。本研究得到的最大制冷温跨,比使用单种热压 $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.5}$ 片状磁工质得到的制冷温跨 (6.4 K) 大得多^[30],在 K. Navickaite 等^[26]的研究中,使用 $\text{La}(\text{Fe,Mn,Si})_{13}\text{H}_y$ 不规则颗粒作为磁工质,分别研究了级联两组、五组或九组不同居里温度合金的制冷性能,本研究在设定环境温度为 295 K 时得到的制冷温跨 (16.9 K),高于级联两组不同居里温度的合金得到的制冷温跨 (13.6 K),但略低于级联五组或九组不同居里温度合金得到的结果 (制冷温跨均大于 20 K)。由此可见,将不

同居里温度的合金级联到一起,能够有效提高制冷温跨,破除合金半峰宽窄导致的应用上的局限性,从而提高合金的实用性。

3 结论

使用中频悬浮熔炼炉批量制备了公斤级 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.55-x}\text{Mn}_{0.15+x}\text{Si}_{1.3}$ ($x = 0.015, 0.035, 0.055$) 系列合金,经过热处理成相及氢化处理后,3种合金的磁热性能和制冷性能研究结果如下:

1) 在本研究掺杂的 Mn 元素含量范围,合金居里温度随 Mn 元素掺杂量的增加而降低,等温磁化曲线表明合金依然保留一级相变特征,特别地,在高于居里温度的温区发生场致巡游电子变磁转变。

2) 外加 2 T 磁场时,3种合金的最大磁熵变分别为 11.6、12.0 和 10.0 J/(kg · K),半峰宽 (δT_{FWHM}) 分别为 9.5、11 和 11 K,随着 Mn 元素掺杂量增加,合金的一级相变特征逐渐减弱,其 $\Delta S_{\text{M}}-T$ 曲线逐渐变宽。

3) 使用课题组自制的磁热效应测量仪测得外加 1.5 T 磁场时,3种合金的最大绝热温变分别为 3.48、3.14 和 2.96 K,随着合金中 Mn 原子含量的增加而降低。

4) 级联 3 种合金装入 AMR,使用课题组自制的磁制冷样机进行制冷性能测试,磁场强度 1.35 T、无负载时,当环境温度为 295 K 时,最大制冷温跨达到 16.9 K。

符号说明

T ——温度, K
 H ——磁场强度, T
 M ——磁化强度, emu/g
 T_{C} ——居里温度, K
 ΔS_{M} ——等温磁熵变, J/(kg · K)
 $\Delta S_{\text{M, max}}$ ——最大等温磁熵变, J/(kg · K)
 T_{peak} ——峰值温度, K
 δT_{FWHM} ——半峰宽, K
RCP——相对制冷能力, J/kg
 ΔT_{ad} ——绝热温变, K
 $\Delta T_{\text{ad, max}}$ ——最大绝热温变, K
 T_{RT} ——环境温度, K

T_{hot} ——热端温度, K
 T_{cold} ——冷端温度, K
 T_{radiator} ——散热器温度, K
 $T_{\text{cold-pipe}}$ ——冷管温度, K
 T_{freezer} ——制冷室内温度, K
 ΔT_{span} ——制冷温跨, K
 ε ——孔隙率
 V_{h} ——AMR 腔内体积, cm^3
 m_{MCM} ——AMR 内磁制冷材料质量, g
 ρ_{MCM} ——磁制冷材料密度, g/cm^3
 Φ ——利用率, K
 ρ_{HTF} ——换热流体密度, g/cm^3
 c_{HTF} ——换热流体比热容, J/(kg · K)
 V_{HTF} ——换热流体流速, L/min
 t_{HTF} ——换热时间, s
 c_{MCM} ——磁制冷材料比热容, J/(kg · K)

参考文献

- [1] LU Xiang, ZENG Shuang, ZHANG Yifei, et al. Effect of annealing on microstructure and magnetocaloric properties of plastically deformed $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{13.68}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_{1.4}$ alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 2282-2291.
- [2] WANG Siyang, GAVALDA-DIAZ O, LUO Ting, et al. The effect of hydrogen on the multiscale mechanical behaviour of a La(Fe, Mn, Si)₁₃-based magnetocaloric material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 906: 164274.
- [3] WANG Siyang, BURDETT P, LOVELL E, et al. Fracture properties of La(Fe, Mn, Si)₁₃ magnetocaloric materials[J]. Materials Letters, 2023, 338: 134034.
- [4] CHUNG K C, SHINDE K P, KANG K H, et al. Magnetocaloric properties of a wire composite of La (Fe, Mn, Si)₁₃-H alloy powders in a Gd cylindrical tube[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169551.
- [5] IMAIZUMI K, FUJITA A, SUZUKI A, et al. Improvement of magnetocaloric effect in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ by dealing with inhibitory microstructures at high Fe concentration[J]. Acta Materialia, 2022, 227: 117726.
- [6] DAN'KOV S Y, TISHIN A M, PECHARSKY V K, et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties

- of gadolinium[J]. Physical Review B, 1998, 57(6): 3478-3490.
- [7] TASKAEV S, KHOVAYLO V, KARPENKOV D, et al. Plastically deformed Gd-X (X=Y, In, Zr, Ga, B) solid solutions for magnetocaloric regenerator of parallel plate geometry[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 754: 207-214.
- [8] NIKITIN S A, SMIRNOV A V, OVCHENKOVA I A, et al. The influence of titanium substitution on the magnetic, magnetocaloric and magnetoelastic properties of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [J]. Journal of Applied Physics, 2018, 124(8):083902.
- [9] TEGUS O, BRÜCK E, BUSCHOW K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications[J]. Nature, 2002, 415(6868): 150-152.
- [10] QIAN Mingfang, ZHANG Xuexi, WEI Longsha, et al. Tunable magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga microwires[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 16574.
- [11] MIAO Liya, LU Xiang, ZHANG Yifei, et al. Unique layered microstructure and magnetocaloric effect in hot-rolled La-Fe-Co-Si plates[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, 561: 169711.
- [12] SUN Naikun, ZHAO Xinguo, SONG Yingwei, et al. Electroless plating Ni-P coatings on $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ hydride bulks for room-temperature magnetic-refrigeration application[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, 525: 167685.
- [13] XIAN Liang, YU Jian, LIN Weixiao, et al. Preparation and magnetocaloric performance of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ alloys with wide transition temperature range[J]. Intermetallics, 2023, 154: 107827.
- [14] KRAUTZ M, SKOKOV K, GOTTSCHALL T, et al. Systematic investigation of Mn substituted $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ alloys and their hydrides for room-temperature magnetocaloric application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 598: 27-32.
- [15] BASSO V, KÜPFERLING M, CURCIO C, et al. Specific heat and entropy change at the first order phase transition of $\text{La}(\text{Fe-Mn-Si})_{13}\text{-H}$ compounds[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(5): 053907.
- [16] FUJIEDA S, FUJITA A, FUKAMICHI K, et al. Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}\text{H}_y$ compounds[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(5):653-655.
- [17] WANG Fang, CHEN Yuanfu, WANG Guangjun, et al. The effect of Mn substitution in $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compound on the magnetic properties and magnetic entropy changes[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2003, 36(1): 1-3.
- [18] LIONTE S, BARCZA A, RISSER M, et al. LaFeSi-based magnetocaloric material analysis: Cyclic endurance and thermal performance results[J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 124: 43-51.
- [19] YUAN Lifen, QIAN Suxin, YU Jianlin. Numerical study on the multi-layered magnetocaloric regenerators[J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 204: 118001.
- [20] 张文佳, 黄焦宏, 慕利娟, 等. 吸放氢对 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ 合金磁热性能的影响[J]. 稀有金属, 2015, 39(3): 221-226. (ZHANG Wenjia, HUANG Jiaohong, MU Lijuan, et al. Magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ alloy by hydrogen absorption and desorption[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(3): 221-226.)
- [21] 高磊, 黄焦宏, 张英德, 等. 室温磁工质与磁制冷机的研究和开发[J]. 制冷学报, 2022, 43(4): 77-87. (GAO Lei, HUANG Jiaohong, ZHANG Yingde, et al. Research and development of room-temperature magnetic refrigerant and magnetic refrigerator[J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(4): 77-87.)
- [22] BARCZA A, KATTER M, ZELLMANN V, et al. Stability and magnetocaloric properties of sintered $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_2$ alloys[J]. IEEE Transactions on Magnetism, 2011, 47(10): 3391-3394.
- [23] SUN Naikun, ZHANG Yang, ZHAO Xinguo, et al.

Microstructure, mechanical and magnetocaloric properties of bulk $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{11.7-x}\text{Mn}_x\text{Si}_{1.3}$ hydrides prepared by high-hydrogen-pressure sintering[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2020, 495: 165889.

[24] LI Yueqiao, HU Fengxia, SHEN Feiran, et al. Excellent mechanical properties and age stability of hydrogenated $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{12.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_{1.3}\text{H}_8$ plates with extra Fe[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 221-226.

[25] GAO Lei, WANG Pengyu, GUO Yaru, et al. Performance study of a double-regenerator room temperature magnetic refrigerator with 26 °C temperature span[J]. International Journal of Refrigeration, 2023, 148: 143-151.

[26] NAVICKAITĖ K, BEZ H N, LEI Tian, et al. Experimental and numerical comparison of multi-layered $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mn})_{13}\text{H}_y$ active magnetic regenerators[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, 86: 322-330.

[27] ZHANG Yaokang, WU Jianghong, ZHANG Hangye. Performance analysis of a cascade room temperature magnetic refrigerator for improving temperature span[J]. International Journal of Refrigeration, 2022, 143: 68-77.

[28] CHEN Xiang, CHEN Yungui, TANG Yongbo. The influence of different cooling processes on phase, microstructure, and magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compounds[J]. Solid State Communications, 2014, 186: 56-63.

[29] LEI Tian, NIELSEN K K, ENGELBRECHT K, et al. Sensitivity study of multi-layer active magnetic regenerators using first order magnetocaloric material $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$ [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(1): 014903.

[30] BAHL C R H, NAVICKAITĖ K, BEZ H N, et al. Operational test of bonded magnetocaloric plates[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 76: 245-251.

通信作者简介

黄焦宏, 男, 博士, 教授级高工, 包头稀土研究院, 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 13604720121, E-mail: jiaohongh@163.com。研究方向: 室温磁制冷材料的开发机应用, 室温磁制冷机的设计与研制, 永磁磁场的设计和装配。

About the corresponding author

Huang Jiaohong, male, Ph. D., professor level senior engineering, Baotou Research Institute of Rare Earths, State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, 86-13604720121, E-mail: jiaohongh@163.com. Research fields: development and application of room temperature magnetic refrigeration materials, design and development of room temperature magnetic refrigerator, design and assembly of permanent magnetic field.