磁制冷材料与技术的研究进展

沈俊^{1,2*}, 莫兆军¹, 李振兴^{1,2}, 高新强¹, 孙浩¹, 谢慧财¹, 刘若水¹

1. 中国科学院赣江创新研究院, 赣州 341000;

2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190

*联系人, E-mail: jshen@mail.ipc.ac.cn

收稿日期: 2020-08-31; 接受日期: 2020-10-31; 网络出版日期: 2021-05-19

国家自然科学基金(编号: 51925605)、国家重点研发计划(编号: 2017YFB0702704, 2019YFA0704904)和中国科学院基础前沿科学研究计划(编号: ZDBS-LY-JSC017)资助项目

摘要 基于磁相变的磁制冷技术是极具应用潜力的固态制冷技术之一, 该技术具有节能高效、绿色环保、稳定可靠等优点, 对于实现制冷产业转型升级具有非常重要的意义. 磁制冷技术经过数十年的研究积累, 在材料和系统方面均取得了一定的成果, 发现了许多非常具有实用价值的磁制冷材料, 设计出多种高效制冷系统结构. 这些研究成果推动着磁制冷技术的实用化进程. 本文介绍了磁制冷的热力学过程、磁制冷材料和技术的研究进展. 重点介绍了几种具有应用前景的磁热效应材料研究成果, 室温磁制冷材料主要包括Gd基、La-Fe-Si、Mn基等系列. 其中La-Fe-Si系列是我国具有自主知识产权的材料, 是具有重要应用前景的磁制冷工质之一; 低温磁制冷材料主要包括稀土二元、三元、四元金属化合物、稀土金属氧化物. 描述了室温和低温制冷技术, 分析了不同类别系统的结构特性. 最后, 展望了磁制冷材料和技术未来的发展趋势.

关键词 磁热效应, 磁熵变, 磁相变

PACS: 75.30.Sg, 65.40.gd, 75.30.Kz

1 引言

制冷与低温技术在人类生活和科技发展中起着十分重要的作用, 从空气调节、冷链物流、生物医药到高能物理、超导技术、航空航天等领域都离不开制冷与低温技术. 然而, 传统的气体压缩制冷技术, 会引起臭氧层破坏、温室效应等一系列环境问题, 这促使着人们不断寻找绿色制冷工质的同时, 也在不断地探索可替代的绿色制冷技术. 基于磁性材料磁相变过程中

存在吸放热现象开发的固态磁制冷技术有着绿色环保、内禀高效、稳定可靠三大优势, 能够避免传统蒸汽压缩式制冷技术所带来的臭氧层破坏和温室效应等环境问题, 是最具潜力的替代技术之一, 是当前科学研究的热点与焦点. 另外, 磁制冷技术在低温物理和空间探测等领域也发挥着重要作用, 凭借不依赖稀缺He³ (氦3)工质和不依赖重力的优势, 磁制冷已成为空间探测领域获取mK级低温的最重要技术手段. 因此, 发展磁制冷技术既符合能源高效利用、环境保护等可持续

引用格式: 沈俊, 莫兆军, 李振兴, 等. 磁制冷材料与技术的研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067502

Shen J, Mo Z J, Li Z X, et al. Development of magnetic refrigeration materials and technology (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067502, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0339

发展需求, 又可为国家前沿科学研究提供技术支持, 具有深远的战略意义.

2 磁制冷原理和热力学循环

磁热效应是磁性材料在磁场增强时表现出放热, 磁场减弱时表现出吸热的物理现象, 其本质是磁矩有序度的变化(即磁熵变). 磁制冷循环包括等温磁化和绝热退磁这两个与外界产生热交换的重要过程, 与气体压缩/膨胀过程相似. 通过适当的热力学过程将两个过程加以连接, 便可实现循环制冷过程, 如图1所示^[1].

磁场强度和磁化强度与磁熵和温度之间的关系可以通过热力学基本理论建立起来. 根据热力学基本原理可以推导出不同条件下等温熵变(ΔS_M)和绝热温变(ΔT_{ad})的热力学表达式^[2].

(1) 在等温($dT=0$)条件下, 磁熵变 ΔS_M 为

$$\Delta S(T, H, P) = S(T, H, P) - S(T, H = 0, P)$$

$$= \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} dH. \quad (1)$$

(2) 在等场($dH=0$)条件下, 磁熵变 ΔS_M 为

$$\Delta S(\Delta H, T) = S(H_2, T) - S(H_1, T)$$

$$= \int_0^T \frac{C(H_2, T) - C(H_1, T)}{T} dT. \quad (2)$$

(3) 在绝热($dS_M=0$)条件下, 绝热温度的变化 ΔT_{ad} 为

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{H, P}} \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} dH. \quad (3)$$

熵是表示系统有序度的物理量, 是状态数 W 的函数^[3]:

$$S = k_B \ln W. \quad (4)$$

当没有外加磁场时, 系统完全处于顺磁(PM)态, 自旋允许占有任何一种状态. 所以当有 N 个自旋排列在晶格上时, 总的状态数为 $W=(2J+1)^N$, 进而磁熵为

$$S_J = Nk_B \ln(2J+1) = nR \ln(2J+1). \quad (5)$$

然而, 当处于理想的铁磁状态时, 自旋完全整齐排列, 状态数为1, 磁熵 S_J 为0.

因此, 当自旋从完全无序变到理想有序状态下, 磁熵变最大的理论值就是

图1 (网络版彩图)磁热效应原理^[1]

Figure 1 (Color online) The principle of magnetocaloric effect [1].

$$\Delta S_M^{\max} = S_J = Nk_B \ln(2J+1) = nR \ln(2J+1). \quad (6)$$

由此可知, 巨磁热效应材料应该满足两个条件: (1) 具有大的总角动量子数 J ; (2) 在相变温度附近磁化强度变化显著.

3 磁制冷材料

磁制冷材料是磁制冷机的核心之一, 是热量变化的来源. 近20多年来室温和低温磁制冷材料一直是研究热点.

3.1 室温磁制冷材料

3.1.1 Gd金属及其合金

室温磁制冷材料最典型的是稀土金属Gd, 其呈现铁磁(FM)有序, 居里温度 $T_c=293$ K. 在磁场变化0–2和0–5 T时, Gd的最大磁熵变分别为5.0和9.7 J kg⁻¹ K⁻¹, 最大绝热温变分别为7.5和15 K, 是目前室温磁制冷样机研制的首选材料, 其他材料的应用研究都以其作为参考.

但是Gd作为制冷工质对纯度要求较高, 同时其相变温度单一. 为了在室温附近较宽温区内获得大的磁热效应, 人们研究了多种Gd基稀土合金^[4–6]. 但多数合金的 T_c 下降甚至在室温以下, 而且磁熵变也没有相应的改善. 1997年, Pecharsky和Gschneidner^[4]发现了Gd₅-Si₂Ge₂化合物, 其 $T_c=274$ K, 具有大的磁热效应, 在磁场变化0–5 T时, 最大磁熵变值为18.5 J kg⁻¹ K⁻¹, 接近Gd的2倍, 如图2所示.

图 2 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 合金与 Gd 在 240–325 K 范围, 0–2 和 0–5 T 磁场变化时, 磁熵变随温度变化对比图^[4]

Figure 2 Magnetic entropy change of the $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ and Gd between 240 and 325 K under a magnetic field change 0–2 and 0–5 T, respectively [4].

$\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 系列合金的大磁熵变与磁相变和结构相变有关. Si 含量对其相变温度和结构具有明显的调控作用, 当 Si 含量在 $1.68 < x < 2.08$ 时, 低温相是 Gd_5Si_4 型正交铁磁结构, 具有较高的 T_C 和大磁熵变, 在相变温度以上为 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 型单斜顺磁结构^[6], 如图 3 所示.

Gd 的纯度和热处理将会对 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 合金的相纯度和磁热效应产生重要的影响. 一般商用 Gd 制备的 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 样品, 其磁熵变仅为 $\sim 8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; 而样品高温退火处理可以使其最大磁熵变提高 1 倍, ΔT_{ad} 可从 $\sim 11 \text{ K}$ 升高至 $\sim 17 \text{ K}$, T_C 从 277 K 降低至 272 K^[7].

因此, 虽然成分相同, 但由于制备过程不同, 最后获得材料的磁热效应会明显不同. 这些因素对其实际应用有较大的影响.

3.1.2 La-Fe-Si 系列化合物

自 2000 年 Hu 等人^[8] 发现 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 以来, 科研工作者对该系列材料的磁热效应进行了大量的研究, 并将其视为极具应用价值的室温磁制冷材料之一^[8–24]. 但是 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 系材料需要长时间的退火处理才可以获得较高含量的 NaZn_{13} 相, 速凝处理可以大大缩短

图 3 $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{Ge}_{4-x}$ 相图. 三角和菱形代表 Gd_5Ge_4 正交相的磁相变温度; 阴影部分代表两相共存; 圆圈代表 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 单斜相的磁相变温度 (实心是未经热处理的样品, 空心是热处理过的样品); 方块代表 Gd_5Si_4 正交相的磁相变温度; 顺磁 (PM), 铁磁 (FM), 反铁磁 (AFM)^[6]

Figure 3 $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{Ge}_{4-x}$ phase diagram. Triangles and diamonds represent the magnetic phase transition temperature of the orthogonal phase of Gd_5Ge_4 ; the shaded part represents the coexistence of two phases; the circles represent the magnetic phase transition temperature of the $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ monoclinic phase (solid is the untreated sample, and the hollow is heat-treated sample); squares represent the magnetic phase transition temperature of the orthogonal phase of Gd_5Si_4 ; paramagnetic (PM), ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AFM) [6].

退火时间^[9]. 最近, 采用气雾化和粉末冶金技术制备 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 也可以缩短热处理时间^[10]. 性能改进方面主要通过 R ($R=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 替代 La^[14–17], Co ^[18–20] 替代 Fe, 以及添加非金属元素 (H ^[21], B ^[22], C ^[23]) 来调节相变温度, 提高磁熵变, 减小磁滞损耗.

R ($R=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 替代 La 可以显著地提高 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 的磁熵变^[14–17], 如用 Pr 替代 La 可以减小顺磁态和铁磁态之间的能垒, 增强巡游电子磁相变. 在 0–5 T 的磁场变化下, $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 的最大磁熵变达到 $29.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 最大绝热温变为 11.9 K . 但随着 Pr 含量的增加相变温度降低, $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 的 T_C 只有 181 K ^[14], 如图 4 所示.

另外, 稀土元素的替代可以改变材料的居里温度 T_C . 通过 Co 部分替代 Fe, 可以明显提高 T_C , 如在 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 化合物中, 当 Co 含量由 0 增加到 0.8 时, T_C 由 $\sim 206 \text{ K}$ 增加到 $\sim 295 \text{ K}$ ^[20], 如图 5 所示. 在 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 系材料中, Co 的加入可以有效地抑制巡游电子变磁转

图 4 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 化合物 Pr 含量与晶体晶格参数和 T_c 变化关系曲线^[14]

Figure 4 Crystal lattice parameter and Curie temperature for the $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) compounds versus Pr content [14].

图 5 (网络版彩图) $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 在 0.01 T 磁场下加热和冷却循环时的磁化强度与温度关系曲线^[20]

Figure 5 (Color online) Temperature dependences of the magnetization for $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) measured in the heating and cooling mode with magnetic field of 0.01 T [20].

变, 因而采用 Co 替代部分 Fe 之后, $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{Co}_{0.2}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 材料在相变温度附近显示出二级相变的特征, 如图 6 所示. 且随着 Co 替代量的增加, 合金的热滞损耗和磁滞损耗越来越小, 当 Co 替代量达到 0.4 时, 热滞和磁滞基本消失. $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ 和 0.8) 化合物在 0–5 T 磁场变化下的有效制冷能力分别为 493.2, 466.0, 501.6, 410.7 和 386.1 J kg^{-1} [20]. 虽然 Co 替代量的增加使得磁熵变随之降低, 但是化合物仍保持非常大的有效制冷能力, 十分有利于在磁制冷机领域的应用.

掺杂非金属元素 (H, B, C) 是调节磁性材料相变温度和磁滞损耗的重要手段^[21–23]. 间隙 H 原子的含量约为 1.1 时, 可调控 T_c 到室温附近, 但热磁曲线显示出两相

状态. 随着 H 含量的增加 T_c 线性增加. 对于 $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}\text{H}_{1.1}$ 氢化物, T_c 为 287 K, 0–5 T 磁场变化下的磁熵变为 $31 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 最大绝热温变为 15.4 K, 如图 7 所示^[21]. 氢化过程中随着氢气压力和退火温度的升高, H 原子在氢化物中的均匀性明显改善. 间隙 H 的引入, 仅使晶格发生膨胀, 导致 T_c 的增加. 值得注意的是, 间隙 H 的引入, 可以使热滞后和磁滞后明显减弱. 这可能是因为 H

图 6 (网络版彩图) $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 化合物磁相变温度的 Arrott 曲线^[20]

Figure 6 (Color online) Arrott plots of $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) at magnetic transition temperature [20].

图 7 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ ($x=0.88, 0.89, 0.90$) 化合物在磁场变化 5 T 时, 磁熵变化 (a) 和绝热温变 (b) 随氢含量 (y) 的变化^[21]

Figure 7 Concentration y dependence of (a) the ΔS_m and (b) the ΔT_{ad} for the $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$ ($x=0.88, 0.89, 0.90$) compounds in the magnetic field change from 0 to 5 T [21].

占据间隙位改变了自旋波, 使得顺磁态和铁磁态之间的相变能量壁垒有所降低, 从而减小磁滞。一级相变的巡游电子变磁转变使化合物在室温具有大的磁热效应。

粒径对磁热性能也有明显的影响^[24,25]。以 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 为例, 在颗粒度不小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的情况下, 随着材料颗粒度减小, 磁滞损耗逐渐降低, 从块体的 98.4 J kg^{-1} 到颗粒度为 $20\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ 样品的 38.8 J kg^{-1} , 颗粒尺寸的减小导致磁滞损耗降低主要是因为颗粒度减小, 使得内应力和晶界减少, 从而晶界处的摩擦力也随之减小, 同时颗粒度减小使得比表面积增加, 改善了热交换^[25]。然而, 此时合金依然保持较高的磁熵变, 主要是因为R-Fe和Fe-Fe之间的铁磁交换作用没有受到影响, 其饱和磁化强度不变。当颗粒度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时, 磁滞基本消失, IEM转变行为明显减弱。然而, 超细粉在 $0\text{--}5\text{ T}$ 磁场变化下最大磁熵变值约为 $8.0\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, 磁制冷能力RC约为 170 J kg^{-1} , 都明显减弱, 如图8所

示^[25]。结果表明, $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 化合物的稳定性具有强烈的粒度相关特性, 临界颗粒度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 低于这一尺度材料将丧失稳定性, 磁热效应大幅降低。

3.1.3 Mn基 Fe_2P 型磁制冷材料

2002年, Tegus等人^[1]合成了化合物 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$, 当磁场变化为 $0\text{--}5\text{ T}$ 时, 在室温区最大磁熵变为 $18\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, 最大绝热温变为 9.8 K 。随后, 研究者对 $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 系列合金开展了广泛研究^[26]。其 T_C 可以通过调节P/As的比例进行调控。但由于As是一种剧毒元素, 研究者相继开发出了 $\text{MnFeP}(\text{Si}, \text{Ge})$ 等无As系列 Fe_2P 型磁制冷材料, $\text{Mn}_{1.32}\text{Fe}_{0.71}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.56}$ 的相变温度约为 270 K , 在磁场变化 2 T 时, 最大磁熵变为 $16\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, 最大绝热温变为 2.4 K ^[27]。在材料制备技术方面, Liu等人^[28]开发出放电等离子烧结技术制备 $\text{MnFe}(\text{P}, \text{Ge}, \text{Si})$ 合金, 该技术具有温度低、时间短等优势, 同时可以有效地促进烧结过程中的元素互扩散而快速实现化合反应。

3.1.4 Mn基Heusler合金

Heusler合金具有超磁致伸缩、形状记忆效应、巨霍尔效应、巨磁热效应和交换偏置现象, 其基础和应用研究一直是研究热点。其中, 在磁制冷方面, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ 合金的相变温度为 299 K , 在磁场变化 $0\text{--}5\text{ T}$ 时, 最大磁熵变约为 $18\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, 绝热温变为 12 K ^[29]。都有为团队^[30]发现 $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{41.5}\text{In}_{13.1}$ 合金在磁场变化 $0\text{--}1\text{ T}$ 时, 在 250 K 附近的磁熵变约为 $8\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 。近20年来, 围绕Mn基Heusler型铁磁性材料的结构相变和磁相变(弹热效应和磁热效应)开展了大量的研究, 研究者们致力于调节材料的结构相变温度和磁相变温度, 以期获得更大的热效应和更宽的温度窗口^[12,31-33]。

3.1.5 其他

$\text{Ce}_6\text{Ni}_2\text{Si}_3$ 型结构的化合物^[34-36], 在室温附近也表现出较大的制冷能力, 如二级相变材料 $\text{Gd}_6\text{Co}_2\text{Si}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}$ 的 T_C 为 296 K , 在 $0\text{--}5\text{ T}$ 磁场变化下, $\text{Gd}_6\text{Co}_2\text{Si}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}$ 化合物的制冷能力为 424 J kg^{-1} 。相比于金属材料类钙钛矿型锰氧化物具有涡流损耗小、成本较低、制备简单、性能稳定等优点。人们对这类化合物的磁热效应也进行了系统的研究。 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在 $0\text{--}1.5\text{ T}$ 磁场变化下的磁熵变为 $5.5\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, 优于金属Gd^[37]。然而,

图8 (网络版彩图) $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ 块体及三种粉末样品等温磁化曲线(a)和磁滞损耗(b)^[25]

Figure 8 (Color online) Isothermal magnetization curve (a) and magnetic hysteresis loss (b) of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{C}_{0.2}$ block and three kinds of powder sample [25].

这类材料的 T_C 偏低($T_C=230$ K), 虽然可以通过调整元素比例或元素替代等试验手段将 T_C 调节至室温, 但磁熵变也相应降低^[38]. 另外, 这类材料还存在密度较低和导热性较差两大缺点.

3.2 低温磁制冷材料

低温磁制冷材料的研究工作主要集中在稀土金属间化合物, 主要包括稀土二元化合物、三元化合物和四元化合物. 近年来, 具有大磁热效应的稀土金属氧化物相继被报道, 逐渐形成了新的研究方向.

3.2.1 二元稀土金属间化合物

二元合金方面主要有 RM (Ni , Ga , Pd), RM_2 (Al , Co , Ni)和 R_3Co 等化合物^[39-48]. 其中 RGa ($R=Pr$, Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm)化合物为 CrB 型晶体结构的多相变材料, 具有自旋重取向(SR)和铁磁到顺磁两个连续的磁相变^[40-42]. $PrGa$ 化合物具有锥角磁结构, 在磁熵变曲线上呈现平台状而不是尖峰状; $ErGa$ 呈现出 SR 转变和 FM - PM 相变, 因此在 $0-5$ T磁场变化下, 其最大磁熵变有两个峰值, 分别为 16.5 和 21.3 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ^[40]. 当 $R=Tb$, Dy 和 Ho 时, 两个磁熵变峰之间出现了较为平整的平台^[40,41]. 图9显示了 $TmGa$ 在低磁场变化下($0-1$ T)表现出巨磁热效应, 最大磁熵变为 12.9 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ^[42]. 另外, $TmGa$ 还有较大的绝热温变, 在磁场变化 1 和 2 T时, 绝热温变最大值分别为 3.2 和 5 K. RCO_2 ($R=Dy$, Ho , Er)化合物属于 $C15$ 结构的Laves相, 为亚铁磁体, 表现出一级磁相变特征^[43]. 在 $0-5$ T的磁场变化下, $ErCo_2$ 的最大磁熵变为 31.9 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$. 而当 $ErCo_2$ 制备成单晶时表现出更大的磁

图 9 (网络版彩图) $TmGa$ 在不同磁场下的磁熵变化曲线^[42]
Figure 9 (Color online) The magnetic entropy change curve of $TmGa$ in different magnetic fields [42].

熵变, 在磁场变化 $0-5$ T下, 最大磁熵变为 37.2 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$, 最大绝热温变为 9.2 K左右^[44]. R_3Co 系列中 Dy_3Co , Ho_3Co 和 Tm_3Co 材料具有两个连续相变^[45-47], 而 Gd_3Co 和 Er_3Co 是单相变材料, Er_3Co 化合物具有更大的磁熵变, 在 $0-5$ T磁场变化下为 24.5 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ [48]. 当部分 Gd 替代 Er 时样品呈现两个连续相变, 相应地在磁熵变曲线上呈现出两个峰, 可以有效地提高制冷能力^[49].

3.2.2 三元稀土金属间化合物

三元低温磁制冷材料按结构分主要有 $ZrNiAl$ 型^[50-58]、 $MgZn_2$ 型^[59]、 $CeFeSi$ 型^[60]、 $ThCr_2Si_2$ 型^[61]、 AlB_2 型^[62,63]等. $R(Ni, Cu)Al$, $R(Ni, Cu, Pd)In$, $RPbAl$ 等都属于六角 $ZrNiAl$ 结构, 研究者对其磁性和磁热效应进行了系统的研究. $TbNiAl$ 和 $HoNiAl$ 在低温区均具有两个磁相变, $TbNiAl$ 在奈尔温度 T_N 约为 47 K处经历 PM 到 AFM 的相变, 当温度降低至 ~ 23 K时由于磁阻挫导致了另一个相变, 而 $HoNiAl$ 在 14 K附近出现 FM 到 PM 的相变, 随着温度降低在 5 K附近发生 AFM 到 FM 的相变^[50,51]. 当磁场变化为 $0-5$ T时, $TbNiAl$ 和 $HoNiAl$ 的最大磁熵变分别为 13.8 和 23.6 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$. $RCuAl$ ($R=Gd$, Tb , Dy , Ho , Er , Tm)稀土金属间化合物的相变温度从 Gd 的 50 K降低到 Tm 的 2 K^[59-64]. $GdCuAl$ 和 $TbCuAl$ 属于反铁磁材料^[52,53], 而 $R=Dy$, Ho , Er , Tm 属于铁磁性材料^[54-56]. 在 $0-5$ T磁场变化下, 化合物的磁熵变峰值基本呈逐步升高趋势, 分别为 10.1 , 14.4 , 20.4 , 23.9 , 22.9 和 24.3 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$. 尤其是 $TmCuAl$ 在低磁场变化下($0-1$ 和 $0-2$ T)呈现出大的磁熵变, 最大磁熵变分别为 12.2 和 17.2 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$, 体现出重要的应用价值, 如图10所示^[56]. 同时 $TmCuAl$ 还表现出大的绝热温变, 在磁场变化 2 T时, 绝热温变最大值为 4.6 K. $GdNiIn$ 和 $ErNiIn$ 化合物显示从 PM 到 FM 相变, 而 $RNiIn$ ($R=Tb$, Dy , Ho)呈现出两个连续相变. 当部分 Ni 被 Cu 替代时, Cu 具有选择性占位, 调节相变温度, 可以提高制冷能力^[57]. RCu_2Si_2 和 RCu_2Ge_2 ($R=Ho$, Er)都属于 $ThCr_2Si_2$ 型反铁磁材料, 相变温度在 4 K附近, $HoCu_2Si_2$ 和 $ErCu_2Si_2$ 在 T_N 以下存在自旋玻璃^[61]. 图11表明当磁场变化为 $0-2$ T时, $ErCu_2Si_2$ 的最大磁熵变和制冷能力分别为 15.8 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ 和 37.2 $J\ kg^{-1}$, 大的磁熵变主要来自于磁场诱导的 AFM - FM 变磁转变. R_2PdSi_3 ($R=Gd$, Dy , Ho , Er)属于 AlB_2 型多相变反铁磁稀土合金, 除了 Gd_2PdSi_3 外都表现出两个连续相变, 当磁场变化为 2 T时, 磁熵变的最大值分

图 10 (网络版彩图) TmCuAl 在不同磁场下的磁熵变化曲线^[56]

Figure 10 (Color online) The magnetic entropy change curve of TmCuAl in different magnetic fields [56].

图 11 (网络版彩图) ErCu₂Si₂ 在不同磁场下的磁熵变化曲线^[61]

Figure 11 (Color online) The magnetic entropy change curve of ErCu₂Si₂ in different magnetic fields [61].

别为 5.2, 8.6, 15.3 和 14.5 J kg⁻¹ K⁻¹^[62,63]. 该系列材料中 Ho₂PdSi₃ 具有最大的磁熵变, 同时绝热温变最大值为 4.2 K. 另外, 连续的相变使得 Ho₂PdSi₃ 具有较宽的温度窗口, 获得较大的磁制冷能力 150 J kg⁻¹. RCoAl 属于 MgZn₂ 结构, 从 Gd 到 Tm, 相变温度从 100 K 降低至 6 K, 该系列材料中 TmCoAl 相变温度最低, 当磁场变化 0–2 T 时, 最大磁熵变值为 10.2 J kg⁻¹ K⁻¹ [59].

3.2.3 四元稀土金属间化合物

稀土镍硼合金(RNi₂B₂C)是一种四方 LuNi₂B₂C 型结构的稀土合金, RNi₂B₂C 系列材料是一种超导和磁性有序现象共存的材料. 李领伟等人^[64]系统地研究了磁性和超导电性在这类物质中的共存和竞争关系. RNi₂B₂C (R=Dy, Ho, Er) 化合物在 6.4, 8.5 和 10.5 K 处出现超

导跃迁, T_N 为 10.5, 6.5 和 6.0 K. 当磁场变化为 0–5 T 时, RNi₂B₂C (R=Dy, Ho, Er) 的最大磁熵变分别为 17.6, 17.7 和 9.8 J kg⁻¹ K⁻¹.

3.2.4 稀土金属氧化物

近年来, 稀土金属氧化物成为低温磁制冷材料领域新的研究方向, 一些材料也陆续被报道, 如稀土钛氧化物^[65–71]、稀土锰氧化物^[72]和稀土钒氧化物^[73]等.

RTiO₃ (R=Dy, Ho, Tm, Yb) 单晶呈亚铁磁性, 其 T_C 分别为 65, 53, 53 和 42 K. 在该系列材料中 DyTiO₃ 的磁熵变最大, 当磁场变化为 0–2 T 时, 其最大磁熵变为 9.64 J kg⁻¹ K⁻¹, R=Eu 和 Gd 时呈反铁磁性. 虽然 EuTiO₃ 属于 G 型反铁磁, 相转变温度为 5.6 K, 但 EuTiO₃ 中同时存在反铁磁性耦合和铁磁性耦合. 我们发现其具有巨磁热效应, 当磁场变化为 1 和 2 T 时, 最大磁熵变值分别为 9.8 和 22.3 J kg⁻¹ K⁻¹, 而且没有磁滞损耗和热滞损耗^[65], 如图 12 所示. 另外, EuTiO₃ 在磁场变化为 1 T 时绝热温变最大值为 5 K, 远大于 TmGa, TmCuAl, Ho₂PbSi₃ 等稀土金属间化合物.

研究表明, 当晶体膨胀(晶格参数增大)时, 其反铁磁性耦合减弱, 铁磁性耦合增强. 我们通过元素替代系统地研究了晶格畸变、电子掺杂、空穴掺杂等对 EuTiO₃ 磁热性能的影响. 通过碱土金属元素(Sr 和 Ba)替代稀土元素 Eu, 使得 EuTiO₃ 的晶格参数增大^[66,67]. 晶胞体积膨胀使得 Eu 通过 Ti 3d 态的超交换作用减弱, 从而铁磁态逐渐占主导. 虽然 Eu 含量的减少在 0–5 T 的磁场变化下最大磁熵变有所降低, 但在 0–1 T 的低磁场变化下, Eu_{1-x}Sr_xTiO₃ 化合物的最大磁熵变基本保持约

图 12 (网络版彩图) EuTiO₃ 在不同磁场下的磁熵变化曲线^[65]

Figure 12 (Color online) The magnetic entropy change curve of EuTiO₃ in different magnetic fields [65].

$10 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 不变, 而且制冷能力有所提高. 特别是 $\text{Eu}_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ 化合物最大磁熵变为 $12.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 制冷能力为 54 J kg^{-1} , 且没有磁滞和热滞损耗.

通过电子、空穴掺杂也可以抑制反铁磁性耦合、提高铁磁性耦合. 如 $\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{TiO}_3$ 都表现出铁磁性, 因为 La 和 Ce 的离子半径都大于 Eu, 晶格畸变会使其表现出铁磁性; 同时 La 和 Ce 离子都是三价, 也存在电子掺杂的情况^[68]. 在 0–1 T 的磁场变化下, $\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{TiO}_3$ 的最大磁熵变分别为 10.8 和 $11 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 大于 EuTiO_3 的 $9.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{TiO}_3$ 的制冷能力分别为 39.3 和 51.8 J kg^{-1} , 相对于 EuTiO_3 也有所提高. 通过金属元素 (Cr, Ni, Mn, Al) 替代 Ti 实现空穴掺杂, 结果表明都可以实现从反铁磁到铁磁的转变, 从而提高低磁场下的磁熵变值, 特别是当 Al^{3+} 替代 Ti^{4+} 时, 显著提高了低磁场变化下的磁熵变^[69–71]. T_C 随 Al 离子含量的增加而降低, $\text{EuTi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ 的 T_C 为 4 K . 在 0–1 T 的磁场变化下,

$\text{EuTi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{EuTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{EuTi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ 的最大磁熵变分别为 11.6 , 14.5 和 $15.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 远大于 EuTiO_3 的 $9.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 如图 13 所示. 当磁场变化为 0–1 T 时, 其制冷能力分别为 48.4 , 53.1 和 58.2 J kg^{-1} , 相对于 EuTiO_3 也有很大提高^[71]. 但是绝热温变最大值相对于 EuTiO_3 并没有提高, $\text{EuTi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ 的最大绝热温变为 4.7 K .

锰氧化物主要有 1:1:3 型和 1:2:5 型^[72]. 如六方 DyMnO_3 具有复杂的磁结构, Mn 离子的磁矩在 ab 面上而 Dy 离子的磁矩在 c 轴上, 随温度的降低由顺磁转变为反铁磁 (68 K), 再由反铁磁转变为铁磁 (8 K). 当磁场变化为 0.5 T 时, c 轴方向的最大磁熵变值为 $2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 单晶 HoMn_2O_5 的相变温度在 10 K 附近, 具有强的各向异性, 沿 b 轴方向的磁熵变远大于沿 a 和 c 轴方向. 利用磁各向异性得到了旋转磁熵变, 当单晶 HoMn_2O_5 在 cb 面内旋转 90° , 磁场恒定为 7 T 时, 得到相应的最大旋转磁熵变为 $12.43 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. RVO_4 ($R=\text{Gd, Ho, Er}$ 和 Yb) 系列化合物中 GdVO_4 是最有前景的材料, 在磁场变化为 0–5 T 时, 在 3 K 下表现出最大磁熵变为 $41.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 绝热温度变化的最大值为 18 K ^[73], 如图 14 所示.

4 磁制冷技术

4.1 室温磁制冷技术

室温磁制冷机根据磁体和回热器的运转形式不同

图 13 (网络版彩图) $\text{EuTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) 在 2 K 时的升降场 MH (a) 和 1 T 磁场变化下的磁熵变化曲线 (b)^[71]

Figure 13 (Color online) Magnetization isotherms of $\text{EuTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) measured using the mold increasing and decreasing field at 2 K (a) and the change curve of magnetic entropy as magnetic field changed 1 T (b) [71].

图 14 (网络版彩图) RVO_4 ($R=\text{Gd}$ (a), Ho (b), Er (c), Yb (d)) 在 2 和 5 T 磁场变化下的磁熵变化曲线^[73]

Figure 14 (Color online) The magnetic entropy change curves of RVO_4 ($R=\text{Gd}$ (a), Ho (b), Er (c), Yb (d)) under 2 and 5 T magnetic fields [73].

可分为磁体往复型、回热器往复型、磁体旋转型和回热器旋转型四大类。

磁体往复式系统以斯洛文尼亚卢布尔雅那大学、法国格勒诺布尔电气工程实验室和西班牙萨拉哥萨大学为代表,如法国Legait等人^[74]研制出同心圆嵌套式永磁体线性往复运动系统,采用钕为制冷工质获得最大无负荷温跨11.5 K,如图15所示。这类系统结构简单,磁体的利用率较高,但永磁体重量较大,需要大功率电机带动。

回热器往复式是目前采用较多的设计方式,主要以中国科学院理化技术研究所、西班牙拉科鲁尼亚大学与日本千叶大学的样机为典型代表。2013年西班牙拉科鲁尼亚大学Gómez等人^[75]设计出一台往复回热器的室温磁制冷样机,该样机采用了180 g片状钕工质,工质往复进出磁场域。该系统以蒸馏水为换热流体,在1 T的磁场下获得了3.5 K的无负荷温跨,如图16所示。与磁体往复式系统相比工质重量要小很多,因此驱动功耗较小,但回热器作运动部件使得流路布置和设计的困难大大增加。

往复结构的运行频率难以提高,磁体旋转的运转方式可以有效提高运行频率,同时系统结构更加紧凑,主要代表有丹麦技术大学、加拿大维多利亚大学、意大利萨勒诺大学与美国航天技术中心。目前拥有最大

制冷量的样机就是由美国航天技术中心Jacobs等人^[76]采用该结构设计的,如图17所示。该样机采用了6层不同 T_c 的LaFeSiH合金作为环状制冷工质,在4 Hz的工作频率下,获得最大制冷量3042 W。但该系统磁体的利用率较低,同时对驱动电力矩要求高。

回热器旋转式系统结构更为复杂,目前研究较少,丹麦技术大学的Bahl等人^[77]采用直径为0.25–0.80 mm的Gd球作为制冷工质填充回热器,开发出一台回热器旋转的千瓦级制冷机,如图18所示。虽然该系统的运行

图 16 回热器往复式系统^[75]

Figure 16 Reciprocating regenerator system [75].

图 15 (网络版彩图)磁体式往复系统^[74]

Figure 15 (Color online) Reciprocating magnet type system [74].

图 17 (网络版彩图)旋转磁体式系统^[76]

Figure 17 (Color online) The rotating magnet type system [76].

频率将成倍增加, 可在低驱动功耗下获得更好的制冷性能, 但其结构复杂, 连接处多.

与此同时, 国内室温磁制冷样机的发展比较迅速, 往复式与旋转式结构均有研究. 当前主要研究单位包括中国科学院理化技术研究所、包头稀土研究院与华南理工大学等. 典型样机如中国科学院理化技术研究所沈俊团队^[78]所报道的双层旋转式室温磁制冷样机, 如图19所示, 在采用约210 g球状Gd单质作为回热器填料时, 获得20.5 K制冷温跨, 16 K温跨时的比制冷量约47 W/kg. 基于固固传热的概念, 华南理工大学巫江虹等人^[79]采用固体传热片(铜片)将上下两组环形磁工质床相连, 如图20所示. 通过固体传热片, 实现上下环形床中同位置单元工质(所处励磁/退磁状态)的能量传递, 相关实验研究正在开展.

4.2 低温磁制冷技术

GM制冷机是目前技术较为成熟的一种液氦温区制冷机, 属于气体回热式制冷, 因为所采用的回热器填料比热不足, 在相当长一段时间内, 制冷温度被限制在

图 18 (网络版彩图)回热器旋转式系统^[77]

Figure 18 (Color online) The rotary regenerator system [77].

图 19 (网络版彩图)中国科学院理化技术研究所研制的旋转磁体式磁制冷系统^[78]

Figure 19 (Color online) The rotary magnet type magnetic refrigeration system developed by the Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences [78].

图 20 (网络版彩图)华南理工大学研制的固固传热式磁制冷系统^[79]

Figure 20 (Color online) The solid-solid heat transfer type magnetic refrigeration system developed by South China University of Technology [79].

15 K附近. 其后随着材料研究的进展, GM制冷机的效率和功率也得到逐步提高, 但液氦温区效率仍然很低, 只有相对卡诺效率的0.5%–1%. 2000年, 日本九州大学的Yayama等人^[80]模拟了4.2 K温区的GM气体制冷机复合磁制冷机, 选用磁布雷顿制冷循环方式, 以磁制冷材料ErNi作为磁回热器填料, 计算结果表明相比于单独的GM制冷机, 复合磁制冷机的制冷能力提升了1.72倍. 2013年, Kim等人^[81]搭建了一台77–20 K温区的复合磁制冷试验样机, 选用磁制冷材料GdNi₂, Dy_{0.85}Er_{0.15}Al₂, Dy_{0.5}Dr_{0.5}Al₂和Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni₂作为回热器填料, 4种工质共82.6 g, 采用GM型脉管制冷循环与磁制冷循环耦合的方式, 提供的最大磁场4 T, 该样机高低温温差为56 K, 最低无负荷制冷温度为24 K. 2019年中国科学院理化技术研究所沈俊研究小组^[82]采用ErNi和TmCuAl作为回热填充材料, 研制出一台液氦温区的磁制冷机耦合GM气体制冷的复合制冷样机, 获得了更低的温度, 如图21所示.

5 结语与展望

磁制冷技术的应用发展是高性能磁制冷材料探索、成型和制冷系统结构优化的系统工程. 稀土固态制冷技术是最具发展潜力的绿色制冷技术之一, 也是空间探测、低温应用等前沿科学研究的关键支撑技术. 该技术的应用将大幅降低能耗, 带来巨大的经济效益和社会效益, 对我国高、精、尖技术的发展也具有

图 21 (网络版彩图)中国科学院研制的复合GM的磁制冷系统^[82]

Figure 21 (Color online) The composite GM magnetic refrigeration system developed by Chinese Academy of Sciences [82].

重要意义。近20年科研工作者发现了许多具有应用价值的巨磁热效应材料体系, 为磁制冷技术的发展提供了理论与技术支持。

大多数巨磁热效应材料为一级相变金属间化合物, 表现出大的滞后损耗特性, 而解决滞后损耗问题是磁制冷材料获得应用的前提。这些材料在磁相变过程伴随结构相变, 因而可以通过磁场和应力场来控制磁熵和晶格熵, 表现出多卡效应, 多场调控实现制冷是重要的研究方向之一。同时金属间化合物通常易碎, 加工成型难, 磁制冷材料的成型是今后亟待攻克的技术难题。对比近年来样机系统的结构与性能等方面, 我们发现旋转式系统更符合高频化、小型化的发展趋势, 该类型系统已成为新的研究方向。

磁制冷技术节能高效, 是绿色制冷革命技术之一, 具有广泛的应用价值, 相信通过磁制冷材料与工程技术专家的努力, 在不久的将来磁制冷技术可以取得重大突破, 实现商业化应用, 支撑前沿科学研究, 产生巨大的经济效益和社会效益, 促进我国高、精、尖产业的发展。

参考文献

- 1 Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150–152
- 2 de Oliveira N A, von Ranke P J. Magnetocaloric effect around a magnetic phase transition. *Phys Rev B*, 2008, 77: 214439
- 3 Xu Z Y, Li L. Materials Thermodynamics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2005 [徐祖耀, 李麟. 材料热力学. 北京: 科学出版社, 2005]
- 4 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4494–4497
- 5 Rudolph K, Pathak A K, Mudryk Y, et al. Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in $(\text{Gd}_{5-x}\text{Sc}_x)\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$. *Acta Mater*, 2018, 145: 369–376
- 6 Pecharsky A O, Gschneidner Jr. K A, Pecharsky V K, et al. The room temperature metastable/stable phase relationships in the pseudo-binary $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{-Gd}_5\text{Ge}_4$ system. *J Alloy Compd*, 2002, 338: 126–135
- 7 Pecharsky A O, Gschneidner Jr. K A, Pecharsky V K. The giant magnetocaloric effect of optimally prepared $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. *J Appl Phys*, 2003, 93: 4722–4728
- 8 Hu F X, Shen B G, Sun J R, et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3675–3677
- 9 Liu X B, Liu X D, Altounian Z, et al. Phase formation and structure in rapidly quenched alloys. *J Alloys Compd*, 2005, 397: 120–125
- 10 Wieland S. Sintering and magnetocaloric properties of gas atomised $\text{LaFe}_{11.0}\text{Si}_{1.2}\text{Co}_{0.8}$. *Powder Metall*, 2020, 63: 149–154
- 11 Shen B G, Sun J R, Hu F X, et al. Recent progress in exploring magnetocaloric materials. *Adv Mater*, 2010, 21: 4545–4564
- 12 Law J Y, Franco V, Moreno-Ramírez L M, et al. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect. *Nat Commun*, 2018, 9: 2680
- 13 Fujita A. Influence of electronic and metallographic structures on hydrogen redistribution in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ -based magnetocaloric compounds. *Acta Mater*, 2019, 169: 162–171
- 14 Shen J, Gao B, Yan L Q, et al. Magnetic properties and magnetic entropy changes of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds with $0 \leq x \leq 0.5$. *Chin Phys*,

- 2007, 16: 3848–3852
- 15 Shen J, Li Y X, Dong Q Y, et al. Magnetocaloric properties of the $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$ compounds. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 2336–2339
 - 16 Shen J, Li Y X, Sun J R, et al. Effect of R substitution on magnetic properties and magnetocaloric effects of $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds with $R=\text{Ce}$, Pr and Nd . *Chin Phys B*, 2009, 18: 2058–2062
 - 17 Shen J, Gao B, Dong Q Y, et al. Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$ compounds near room temperature. *J Phys D-Appl Phys*, 2008, 41: 245005
 - 18 Shen J, Li Y X, Wang F, et al. Effect of Co substitution on magnetic properties and magnetic entropy changes in $\text{LaFe}_{11.83}\text{Si}_{0.94}\text{Al}_{0.23}$ compounds. *Chin Phys*, 2004, 13: 1134–1138
 - 19 Shen J, Li Y X, Hu F X, et al. Effect of substitution of Co for Fe on the magnetic hysteresis loss and the refrigerant capacity in the $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds. *J Appl Phys*, 2009, 105: 07A901
 - 20 Shen J, Zhao J L. Magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds with a combined addition of Co and C . *J Appl Phys*, 2012, 111: 07A908
 - 21 Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y, et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_2\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides. *Phys Rev B*, 2003, 67: 104416
 - 22 Shen J, Wang F, Zhao J L, et al. Reduction in hysteresis losses and large magnetic entropy change in the B -doped $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds. *J Appl Phys*, 2010, 107: 09A909
 - 23 Shen J, Gao B, Zhang H W, et al. Reduction of hysteresis loss and large magnetic entropy change in the NaZn_{13} -type LaPrFeSiC interstitial compounds. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 142504
 - 24 Zhang H, Long Y, Niu E, et al. Influence of particle size on the hydrogenation in $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ compounds. *J Appl Phys*, 2013, 113: 17A911
 - 25 Chen L. Metamagnetic Properties and Magnetocaloric Effect in NiCoMnIn -based Alloys and Hysteresis Loss of First-order Phase Transition (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2012 [陈岭. NiCoMnIn 基合金的变磁性和磁热效应以及一级相变过程的滞后损耗研究. 博士学位论文. 北京: 北京科技大学, 2012]
 - 26 Brück E, Ilyn M, Tishin A M, et al. Magnetocaloric effects in $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ -based compounds. *J Magn Magn Mater*, 2005, 290-291: 8–13
 - 27 Fries M, Pfeuffer L, Bruder E, et al. Microstructural and magnetic properties of Mn-Fe-P-Si (Fe_2 P-type) magnetocaloric compounds. *Acta Mater*, 2017, 132: 222–229
 - 28 Liu D, Yue M, Zhang J, et al. Origin and tuning of the magnetocaloric effect in the magnetic refrigerant $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}(\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})$. *Phys Rev B*, 2009, 79: 014435, arXiv: 0807.3707
 - 29 Krenke T, Duman E, Acet M, et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nat Mater*, 2005, 4: 450–454, arXiv: cond-mat/0505652
 - 30 Han Z D, Wang D H, Zhang C L, et al. Large magnetic entropy changes in the $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{41.5}\text{In}_{13.1}$ ferromagnetic shape memory alloy. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 182507
 - 31 Qu Y, Gràcia-Condal A, Mañosa L, et al. Outstanding caloric performances for energy-efficient multicaloric cooling in a Ni-Mn -based multifunctional alloy. *Acta Mater*, 2019, 177: 46–55
 - 32 Gao B, Hu F X, Shen J, et al. Tuning the magnetic entropy change of $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{35+x}\text{In}_{15}$ alloys by varying the Mn content. *J Appl Phys*, 2009, 105: 083902
 - 33 Li Z Z, Li Z B, Li D, et al. Achieving a broad refrigeration temperature region through the combination of successive caloric effects in a multiferroic $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ alloy. *Acta Mater*, 2020, 192: 52–59
 - 34 Shen J, Zhang H, Wu J F. Magnetic entropy change and large refrigerant capacity of $\text{Ce}_6\text{Ni}_2\text{Si}_3$ -type GdCoSiGe compound. *Chin Phys B*, 2011, 20: 027501
 - 35 Shen J, Wu J F, Sun J R. Room-temperature large refrigerant capacity of $\text{Gd}_6\text{Co}_2\text{Si}_3$. *J Appl Phys*, 2009, 106: 083902
 - 36 Shen J, Li Y X, Sun J R. Magnetic properties and magnetocaloric effects in $\text{R}_6\text{Co}_2\text{Si}_3$ compounds with $R=\text{Nd}$ and Tb . *J Alloys Compd*, 2009, 476: 693–696
 - 37 Guo Z B, Du Y W, Zhu J S, et al. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1142–1145
 - 38 Sekrafi H E, Ben Jazia Kharrat A, Chniba-Boudjada N, et al. Impact of B -site doping on magnetic and magnetocaloric effect of $\text{Pr}_{0.75}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$) manganites. *Solid State Sci*, 2020, 105: 106274
 - 39 Mo Z J, Shen J, Gao X Q, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects in HoPd intermetallic. *Chin Phys B*, 2015, 24: 037503
 - 40 Zheng X Q, Shen B G. The magnetic properties and magnetocaloric effects in binary $R\text{-T}$ ($R=\text{Pr}$, Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm ; $T=\text{Ga}$, Ni , Co , Cu)

intermetallic compounds. *Chin Phys B*, 2017, 26: 027501

- 41 Zheng X Q, Chen J, Shen J, et al. Large refrigerant capacity of $R\text{Ga}$ ($R = \text{Tb}$ and Dy) compounds. *J Appl Phys*, 2012, 111: 07A917
- 42 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Low field induced giant magnetocaloric effect in TmGa compound. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 052409
- 43 de Oliveira N A, von Ranke P J, Tovar Costa M V, et al. Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds $R\text{Co}_2$ ($R = \text{Dy}$, Ho , Er). *Phys Rev B*, 2002, 66: 094402
- 44 Wada H, Tanabe Y, Shiga M, et al. Magnetocaloric effects of Laves phase $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ compounds. *J Alloys Compd*, 2001, 316: 245–249
- 45 Shen J, Zhao J L, Hu F X, et al. Magnetocaloric effect in antiferromagnetic Dy_3Co compound. *Appl Phys A*, 2010, 99: 853–858
- 46 Shen J, Wu J F. Magnetocaloric effect and magnetic phase transition in Ho_3Co . *J Appl Phys*, 2011, 109: 07A931
- 47 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Low-field induced large reversible magnetocaloric effect in Tm_3Co compound. *J Alloys Compd*, 2013, 572: 1–4
- 48 Shen J, Zhao J L, Hu F X, et al. Order of magnetic transition and large magnetocaloric effect in Er_3Co . *Chin Phys B*, 2010, 19: 047502
- 49 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects in $\text{Er}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Co}$ intermetallic compounds. *J Appl Phys*, 2013, 113: 033908
- 50 Singh N K, Suresh K G, Nirmala R, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of the intermetallic compound TbNiAl . *J Magn Magn Mater*, 2006, 302: 302–305
- 51 Singh N K, Suresh K G, Nirmala R, et al. Effect of magnetic polarons on the magnetic, magnetocaloric, and magnetoresistance properties of the intermetallic compound HoNiAl . *J Appl Phys*, 2007, 101: 093904
- 52 Dong Q Y, Shen B G, Chen J, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects in amorphous and crystalline GdCuAl ribbons. *Solid State Commun*, 2009, 149: 417–420
- 53 Dong Q Y, Shen B G, Chen J, et al. Spin-glass behavior and magnetocaloric effect in melt-spun TbCuAl alloys. *Solid State Commun*, 2011, 151: 112–115
- 54 Dong Q Y, Shen B G, Chen J, et al. Large reversible magnetocaloric effect in DyCuAl compound. *J Appl Phys*, 2009, 105: 113902
- 55 Dong Q Y, Chen J, Shen J, et al. Large magnetic entropy change and refrigerant capacity in rare-earth intermetallic RCuAl ($R = \text{Ho}$ and Er) compounds. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324: 2676–2678
- 56 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Low-field induced giant magnetocaloric effect in TmCuAl compound. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 192407
- 57 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the $\text{HoNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{In}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.4$) intermetallic compounds. *J Magn Magn Mater*, 2014, 354: 49–53
- 58 Shen J, Xu Z Y, Zhang H, et al. Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in antiferromagnetic TbPdAl compound. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323: 2949–2952
- 59 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Magnetic property and magnetocaloric effect in TmCoAl compound. *Intermetallics*, 2015, 56: 75–78
- 60 Shen J, Zhao J L, Hu F X, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects in antiferromagnetic ErTiSi . *J Appl Phys*, 2010, 107: 09A931
- 61 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the RCu_2Si_2 and RCu_2Ge_2 ($R = \text{Ho}$, Er) compounds. *J Appl Phys*, 2014, 115: 073905
- 62 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. A giant reversible magnetocaloric effect in Ho_2PdSi_3 compound. *J Alloys Compd*, 2015, 618: 512–515
- 63 Mo Z J, Shen J, Gao X Q, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the R_2PdSi_3 ($R = \text{Gd}$, Dy and Er) compounds. *J Alloys Compd*, 2015, 626: 145–149
- 64 Li L, Nishimura K, Kadonaga M, et al. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic borocarbide superconductor $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Dy}$, Ho , and Er) compounds. *J Appl Phys*, 2011, 110: 043912
- 65 Mo Z J, Shen J, Li L, et al. Observation of giant magnetocaloric effect in EuTiO_3 . *Mater Lett*, 2015, 158: 282–284
- 66 Mo Z J, Hao Z H, Deng J Z, et al. Observation of giant magnetocaloric effect under low magnetic field in $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. *J Alloys Compd*, 2017, 694: 235–240
- 67 Mo Z J, Sun Q L, Wang C H, et al. Effects of Sr-doping on the giant magnetocaloric effect of EuTiO_3 . *Ceramics Int*, 2017, 43: 2083–2088
- 68 Mo Z J, Sun Q L, Shen J, et al. Influences of La and Ce doping on giant magnetocaloric effect of EuTiO_3 . *Chin Phys B*, 2018, 27: 017501
- 69 Mo Z J, Sun Q L, Han S, et al. Effects of Mn-doping on the giant magnetocaloric effect of EuTiO_3 compound. *J Magn Magn Mater*, 2018, 456: 31–37
- 70 Mo Z J, Jiang W H, Zhao Y, et al. Low-field induced giant magnetocaloric effect in $\text{EuTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1$) compounds. *J Magn Magn Mater*, 2019, 477: 258–263

- 71 Zhang W, Mo Z, Jiang W, et al. Giant low-field magnetic refrigeration in $\text{EuTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.1$ and 0.15) compounds. *J Magn Magn Mater*, 2019, 492: 165684
- 72 Balli M, Roberge B, Fournier P, et al. Review of the magnetocaloric effect in RMnO_3 and RMn_2O_5 multiferroic crystals. *Crystals*, 2017, 7: 44
- 73 Dey K, Indra A, Majumdar S, et al. Cryogenic magnetocaloric effect in zircon-type RVO_4 ($R=\text{Gd, Ho, Er, and Yb}$). *J Mater Chem C*, 2017, 5: 1646–1650
- 74 Legait U, Guillou F, Kedous-Lebouc A, et al. An experimental comparison of four magnetocaloric regenerators using three different materials. *Int J Refriger*, 2014, 37: 147–155
- 75 Gómez J R, Garcia R F, Carril J C, et al. Experimental analysis of a reciprocating magnetic refrigeration prototype. *Int J Refriger*, 2013, 36: 1388–1398
- 76 Jacobs S, Auringer J, Boeder A, et al. The performance of a large-scale rotary magnetic refrigerator. *Int J Refriger*, 2014, 37: 84–91
- 77 Bahl C R H, Engelbrecht K, Eriksen D, et al. Development and experimental results from a 1 kW prototype AMR. *Int J Refriger*, 2014, 37: 78–83
- 78 Li Z, Shen J, Li K, et al. Assessment of three different gadolinium-based regenerators in a rotary-type magnetic refrigerator. *Appl Thermal Eng*, 2019, 153: 159–167
- 79 Wu J, Lu B, Liu C, et al. A novel cascade micro-unit regeneration cycle for solid state magnetic refrigeration. *Appl Thermal Eng*, 2018, 137: 836–847
- 80 Yayama H, Hatta Y, Makimoto Y, et al. Hybrid cryogenic refrigerator: Combination of Brayton magnetic-cooling and Gifford-McMahon gas-cooling system. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: 4220–4224
- 81 Kim Y, Park I, Jeong S. Experimental investigation of two-stage active magnetic regenerative refrigerator operating between 77 K and 20 K. *Cryogenics*, 2013, 57: 113–121
- 82 Shen J, Gao X, Li K, et al. Experimental research on a 4 K hybrid refrigerator combining GM gas refrigeration effect with magnetic refrigeration effect. *Cryogenics*, 2019, 99: 99–104

Development of magnetic refrigeration materials and technology

SHEN Jun^{1,2*}, MO ZhaoJun¹, LI ZhenXing^{1,2}, GAO XinQiang¹, SUN Hao¹,
XIE HuiCai¹ & LIU RuoShui¹

¹ Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China;

² Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Magnetic refrigeration technology based on magnetic phase transition has great application potential in solid refrigeration due to its advantages of energy saving, high efficiency, environmental protection, stability and reliability. It has great significance for realizing the transformation and upgrading of refrigeration industry. Magnetic refrigeration technology has gotten certain achievements in materials and systems after decades of research and accumulation. Many magnetic refrigeration materials with practical value have been developed, and a variety of high-efficiency refrigeration system structures have been designed, which promoting the application process of magnetic refrigeration technology. This paper introduces the thermodynamic principle of magnetic refrigeration, the research progress of magnetic refrigeration materials and technology. Several kinds of magnetocaloric materials with promising application prospects were emphatically introduced. Room temperature magnetic refrigeration materials mainly include Gd-based, La-Fe-Si and Mn-based materials etc., among which La-Fe-Si series of materials with independent intellectual property rights in China is considered to be one of the most promising magnetic refrigerant materials. Afterwards low temperature magnetic refrigeration materials mainly include binary, ternary, quaternary rare earth intermetallic compounds and rare earth metal oxides. It describes the magnetic refrigeration technology and its research progress of room temperature and low temperature and analyzes the structures and characteristics of different types of magnetic refrigeration systems. The development trend of magnetic refrigeration materials and technology future is also prospected at the end of this paper.

magnetocaloric effect, magnetic entropy change, magnetic phase transition

PACS: 75.30.Sg, 65.40.gd, 75.30.Kz

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0339](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0339)