
金属所等发现固体庞压卡效应

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/4451.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

金属所等发现固体庞压卡效应。制冷技术在当今社会工农业生产、日常生活等多个领域均起到至关重要的作用，联合国统计数据表明全球每年25-30%的电力被用于各种各样的制冷应用。而这些应用绝大部分依赖传统的气体压缩制冷技术，普遍使用对环境和人体有害的制冷剂。因此，寻求绿色、环保、低能耗的替代制冷方案已经成为学术界和工业界共同努力的方向。

近年来，基于固态相变热效应(caloric effects)的固态制冷技术被认为是最有希望取代传统气体压缩制冷的技术方案。固态相变热效应主要包括磁卡效应(magnetocaloric effect, MCE)、电卡效应(electrocaloric effect, ECE)、弹卡效应(elastocaloric effect, eCE)以及压卡效应(barocaloric effect, BCE)。前三者分别源于相应外场对铁性体系(ferroics)中磁矩、铁电极化或晶体结构畴的有序度的调控，而后者则常常涉及压力诱导的晶体结构相变。固态相变制冷材料的性能主要由等温熵变所描述。固体压卡效应的制冷循环，如图1所示。遵循以上的物理认识，经过数十年的发展，主流固态相变制冷材料的等温熵变提高到了 $50 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 左右，且需要较大的外场，这成为该技术走向应用的障碍。因此，如何提高固态相变制冷材料的性能成为一个兼具物理意义和应用价值的研究课题。

中国科学院金属研究所功能材料与器件研究部研究员李曷、张志东、任卫军等组成的研究团队在一系列称为塑晶(plastic crystals)的有机材料里发现了基于分子取向序的压卡效应，等温熵变最高达 $687 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，较传统固态相变制冷材料高出了一个数量级，见图2。塑晶是一类高度无序的固体材料，其有机分子或者无机结构单元的取向完全无序，但是质心位置却构成了长程有序的晶格。在这些体系中，所需驱动压力极低，且材料十分廉价，具有诱人的应用前景。选择新戊二醇(英文名：neopentylglycol，缩写为NPG;分子式： $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$;IUPAC名称为2,2-Dimethylpropane-1,3-diol)为模型材料，运用高压热测量技术、高压中子散射技术、高压同步辐射X射线衍射技术等，揭示了塑晶材料出现庞压卡效应的深层次物理机制。该项研究工作发表于《自然》(Nature 567, 506 (2019))，李曷为该文的独立第一作者兼通讯作者。该杂志同期还刊登了评述性短文“Refrigeration based on plastic crystals”来阐述该项工作的内涵和意义。

金属所研究人员和日本大阪大学副教授Takeshi Sugahara合作，利用高压微量热仪测量了NPG在高压条件下的等温熵变，发现在 45.0 MPa 压力下熵变已经达到最大值—— $389 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，且在 15.2 MPa 下已经达到了最大值的一半(图3b)。这一驱动压力较传统压卡效应材料低很多，具有明显的应用优势。接下来，在日本大型同步辐射光源博士SPring-8 Saori I. Kawaguchi、Shogo Kawaguchi、Koji Ohara、陈艳娜、教授Osami Sakata的协助下，分别在BL02B2谱仪和BL04B2谱仪进行了高分辨同步辐射X射线衍射和高压同步辐射X射线衍射测量，发现压力可以驱动材料发生从无序到有序的相变(图3c)。最为关键的是在日本散裂中子源(J-PARC)中子科学部主任Kenji

Nakajima、副主任Yukinobu Kawakita、博士Seiko Kawamura、Takanori Hattori和Tatsuya Kikuchi的全支持和多方协调下，突破重重技术难关，在极短时间内成功实现了高压超高精度准弹性中子散射测量。利用世界上能量分辨率最高的冷中子时间飞行谱仪AMATERAS和特殊设计加工的高压样品腔，获得了高压环境下NPG样品的准弹性中子散射谱，直接从原子层次揭示了压力对分子取向无序的抑制是产生庞压卡效应的本质原因(图3d - g)。这一实验结果也被美国佛罗里达州立大学助理教授Shangchao Lin组的分子动力学模拟结果所证实(图3h,i)。同时与澳大利亚核科技组织(ANSTO)博士Dehong Yu、Richard Mole合作，在时间飞行谱仪PELICAN上获得完整的晶格动力学数据，发现了强烈非简谐特征。

借助大科学装置的强大实验能力，该研究团队成功确立了庞压卡效应的物理机制，从本质来源角度确认了庞压卡效应的发现。塑晶这一特殊物态，兼有晶体和液体的特征。巨大的分子取向无序导致了固态相变处的熵变比熔化熵还大，无序自由度在系统总自由度的占比接近维持固体刚性的极限;分子间的弱相互作用导致极大的压缩性，微小压力即可驱动相变;强烈的晶格非谐性使得晶格的压力效应得以转化为熵变。该研究中所报道的这些有机材料所需驱动压力小、成本低廉，具有明显的应用价值。同时，将塑晶引入固态相变制冷材料研究领域，将极大地丰富固态相变制冷研究的材料体系，为发现和设计性能更加优异的材料提供了可能。

参与该项工作的还有台湾同步辐射研究中心驻ANSTO团队成员Shin-ichiro Yano、美国加州大学Irvine分校博士王辉、北京高压科学研究中心研究员李阔等。该工作得到中科院“百人计划”、国家自然科学基金(11804346,51671192, 51531008)的资助，也得到J-PARC(2018AU1401, 2018B0014)、SPRING-8(2018B1095, 2018A2061)和ANSTO的大科学装置机时支持。

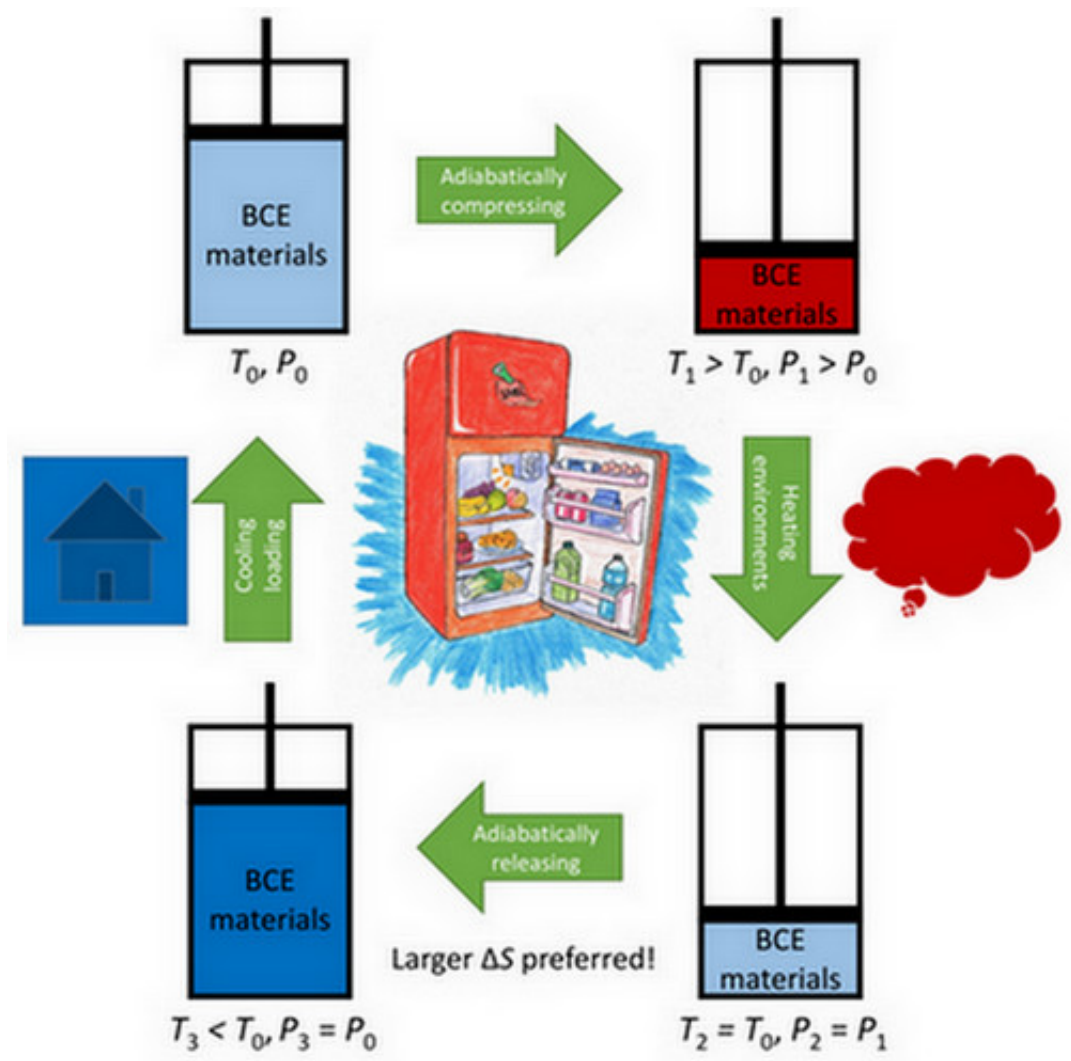


图1 压卡效应材料的制冷循环示意图

图2 该工作报道的塑晶材料与当前主流固态相变制冷材料的最大等温熵变的对比。其中，塑晶材料分别为：neopentylglycol(NPG)、pentaglycerin (PG)、pentaerythritol(PE)、2-Amino-2-methyl-1, 3-propanediol(AMP)、tris (hydroxymethyl) aminomethane(TRIS)、2-Methyl-2-nitro-1-propanol (MNP)、2-Nitro-2-methyl-1,3-propanediol (NMP)。

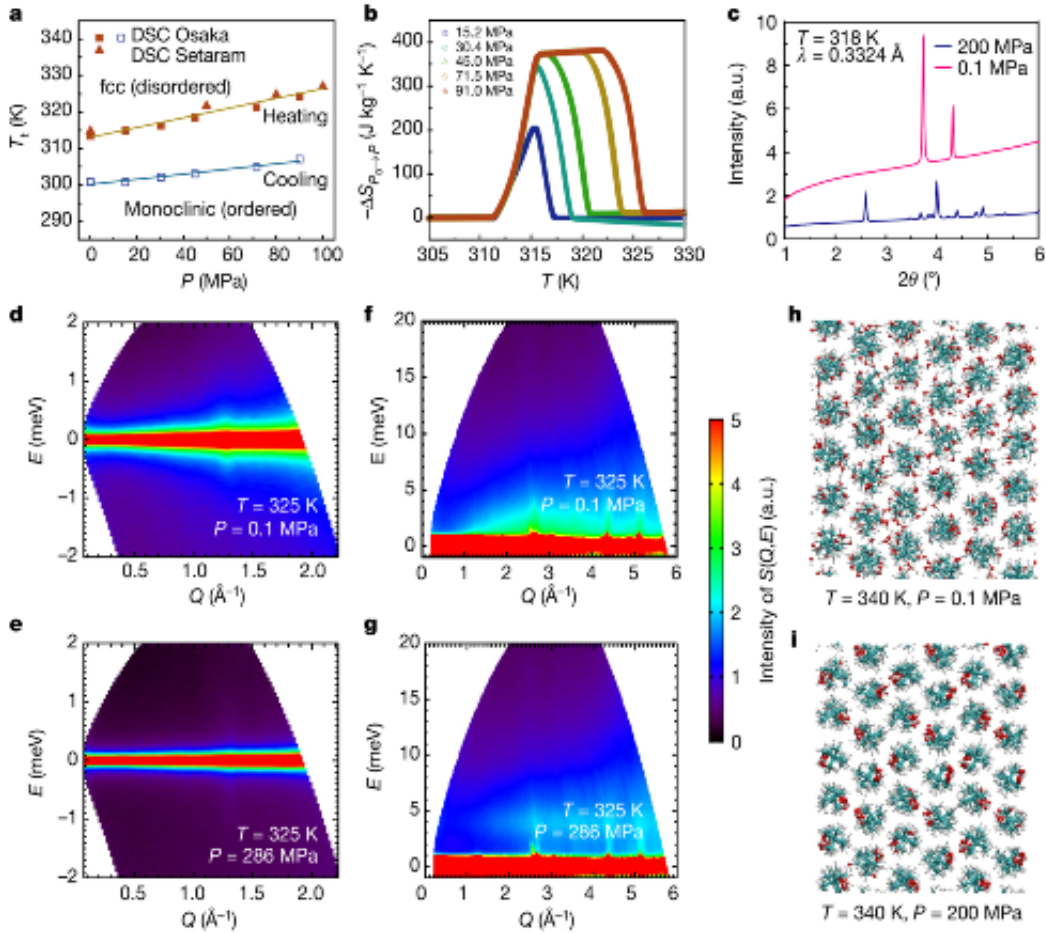


图3 代表性塑晶材料NPG的高压物性。(a)利用高压微量热仪确定的温度-压力相图;(b)压力诱导的熵变随温度的变化;(c)高压同步辐射X射线衍射;(d - g)常压和286MPa压力下不同入射中子能量的非弹性中子散射数据;(h,i)常压和200MPa下的分子动力学模拟结果。

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发