



新型相变材料的相变及固态热效应的中子衍射研究

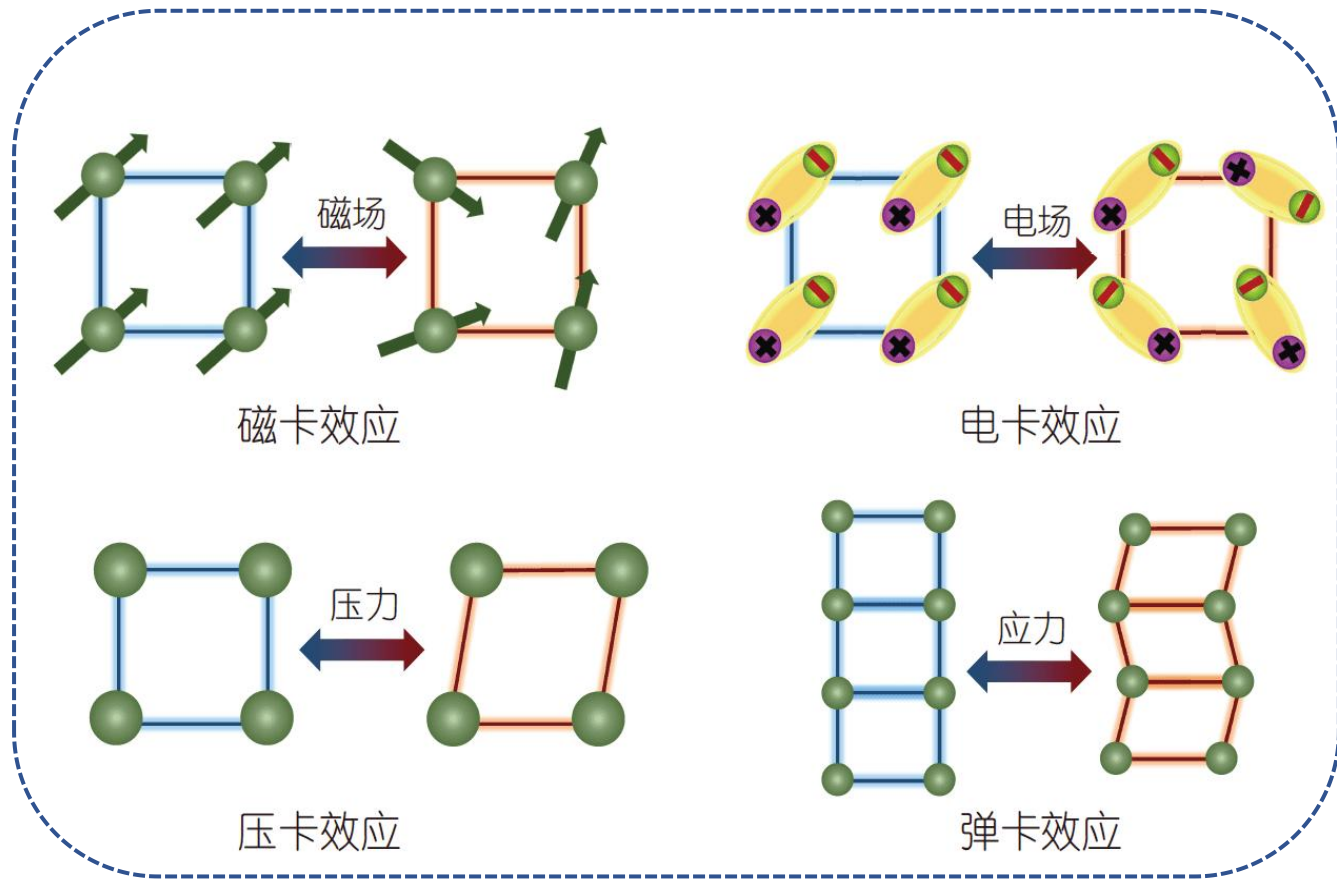
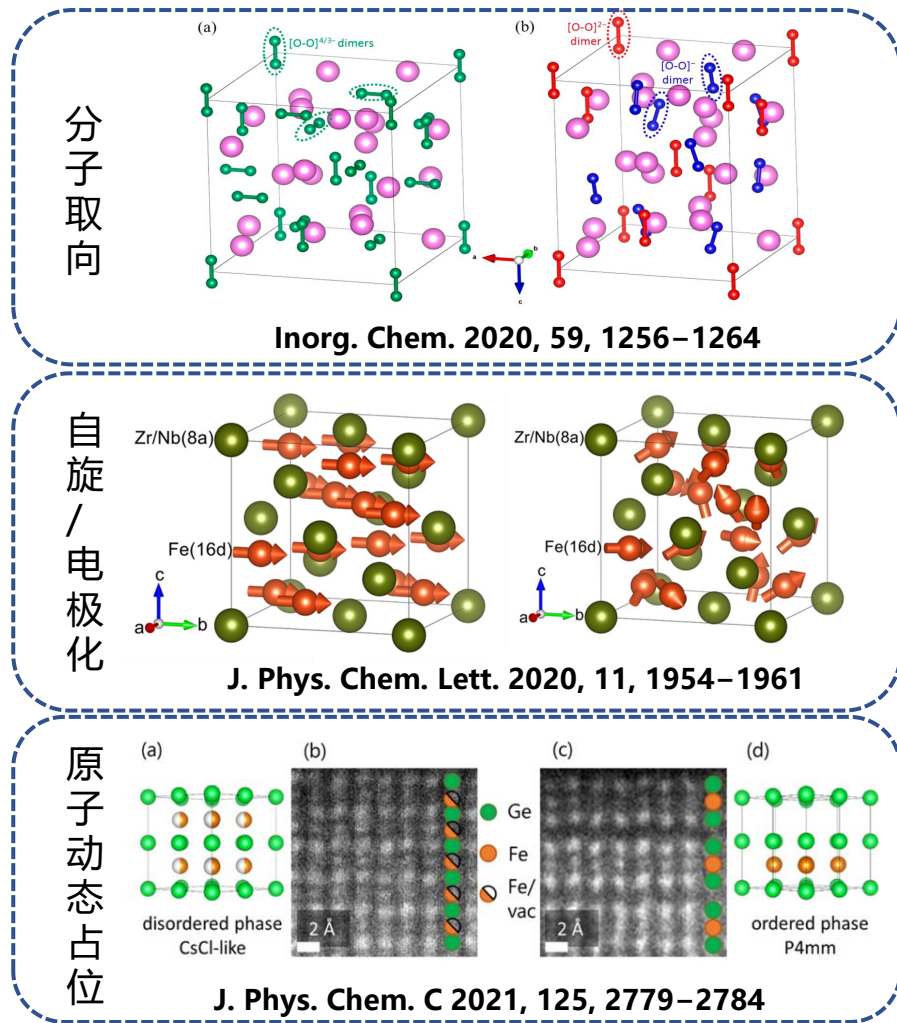
汇报人：郝嘉政（博士后）

导师：何伦华（研究员）

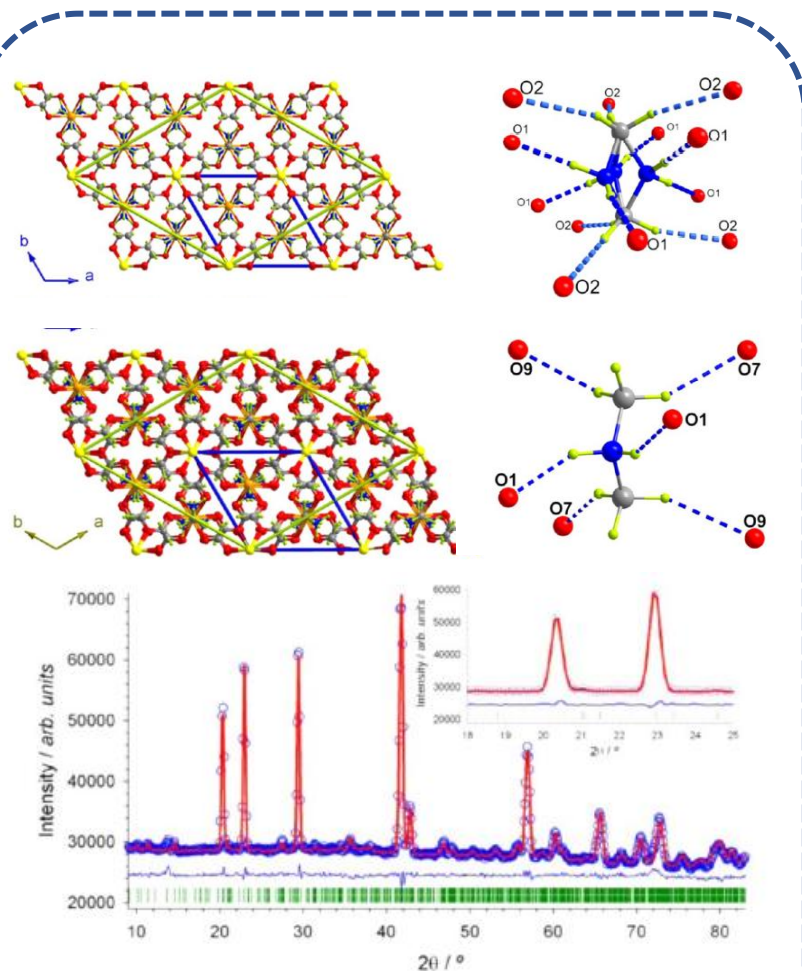
2022年6月30日

目录

- 01 ▶ 研究背景
- 02 ▶ 研究思路
- 03 ▶ 研究内容
- 04 ▶ 总结

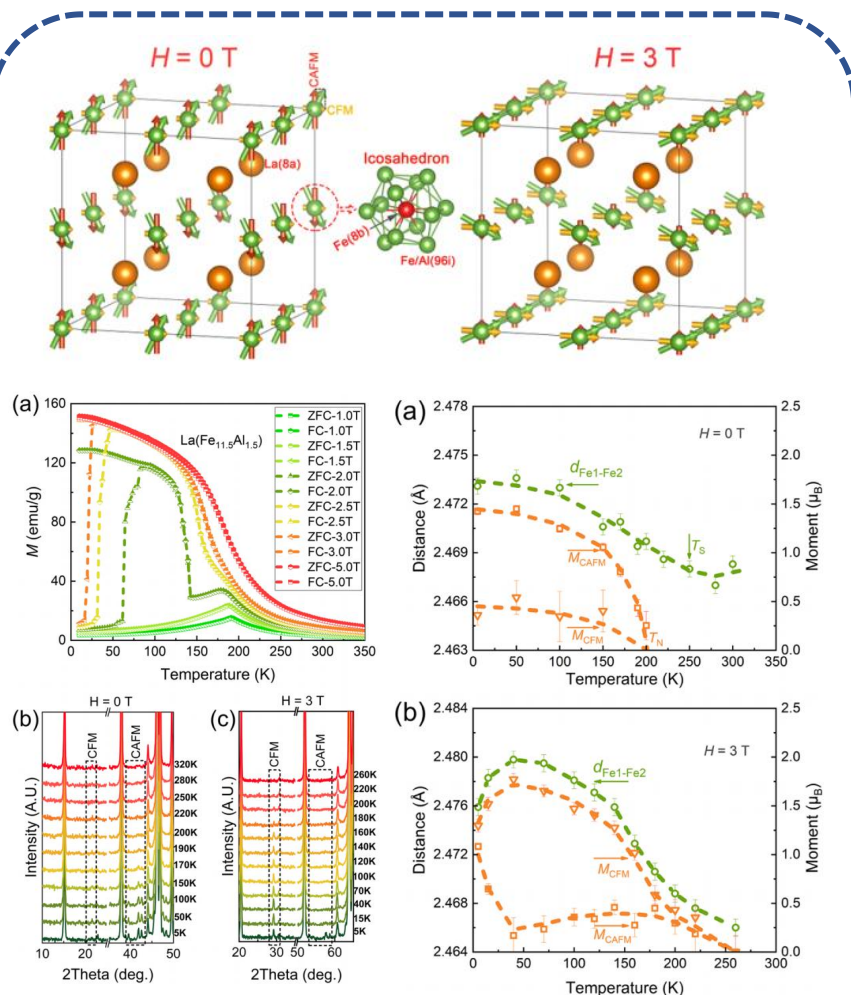
固态热效应的物理本质：非热外场对固体材料的某个自由度的无序程度的有效调控**多场调控****有序-无序转变****固态热效应**

原位中子衍射技术为深入理解各种有序-无序效应提供了绝佳的表征手段



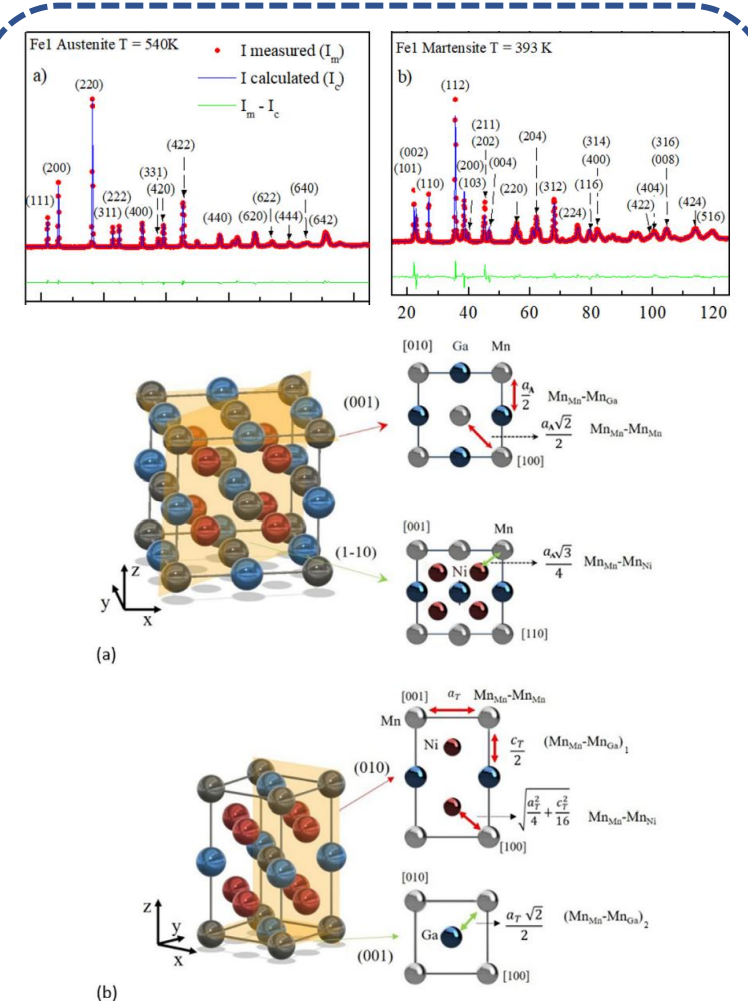
J. Am. Chem. Soc. 2012, 134,
19772-19781

MOF材料：分子取向有序-无序



Chem. Mater. 2020, 32,

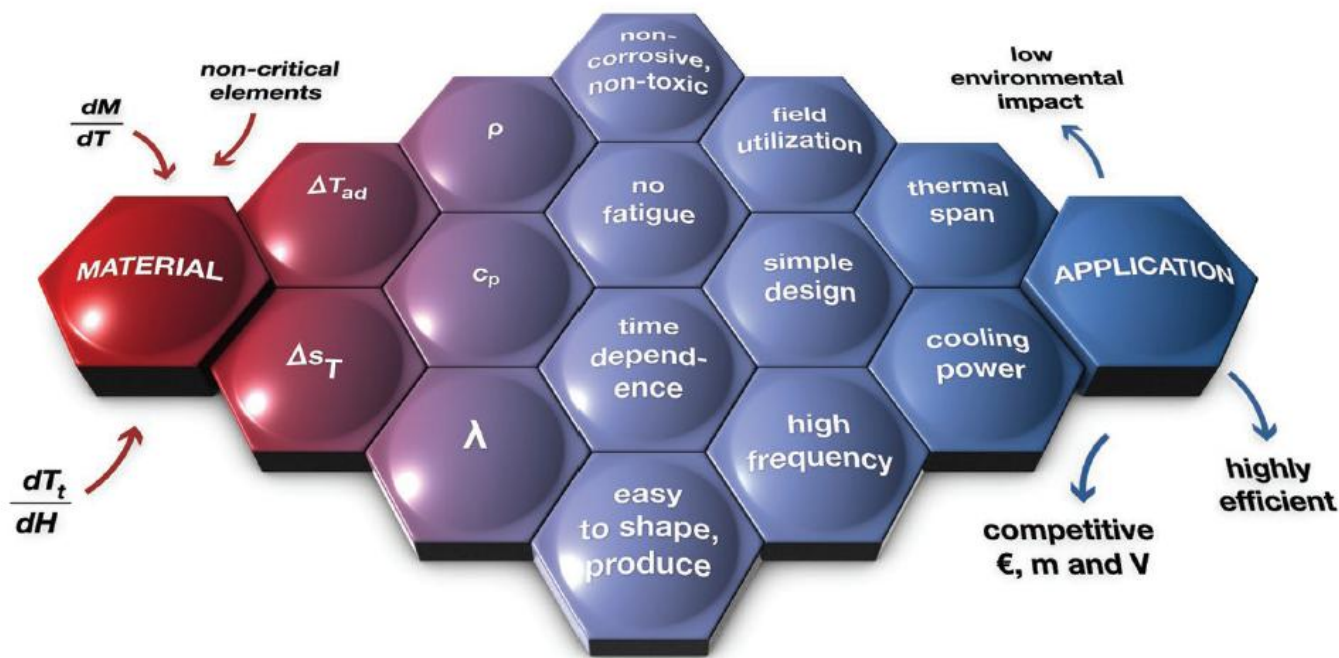
稀土间金属化合物：自旋有序-无序



Acta Materialia 196 (2020)

形状记忆合金：原子占位有序-无序

固态制冷技术实际应用中存在的问题？



低场热效应小



制冷温区窄



滞后损耗大

如何进一步增强
固态热效应？

- 深入了解有序-无序相变机制，开发新材料---中子衍射技术；（博士后课题）
- 探索最有效的外场调控方式--多场调控。（博士研究方向）

目录

- 01 ▶ 研究背景
- 02 ▶ **研究思路**
- 03 ▶ 研究内容
- 04 ▶ 总结

➤ 分子取向有序-无序

- 金属有机框架材料的固态热效应及其机理的中子衍射研究--**2021年博士后面上基金**

➤ 原子-晶格有序-无序

- TiNi合金扭卡效应的相关机理研究--应力分布与固态热效应对应关系 (**针对应力实验条件-全新角度**)

➤ 磁矩-晶格有序-无序

- 稀土Laves相(R, R')Co₂体系的近零滞后低场巨磁热效应及其相关机理的中子衍射研究--**2022年国家自然科学基金青年基金**

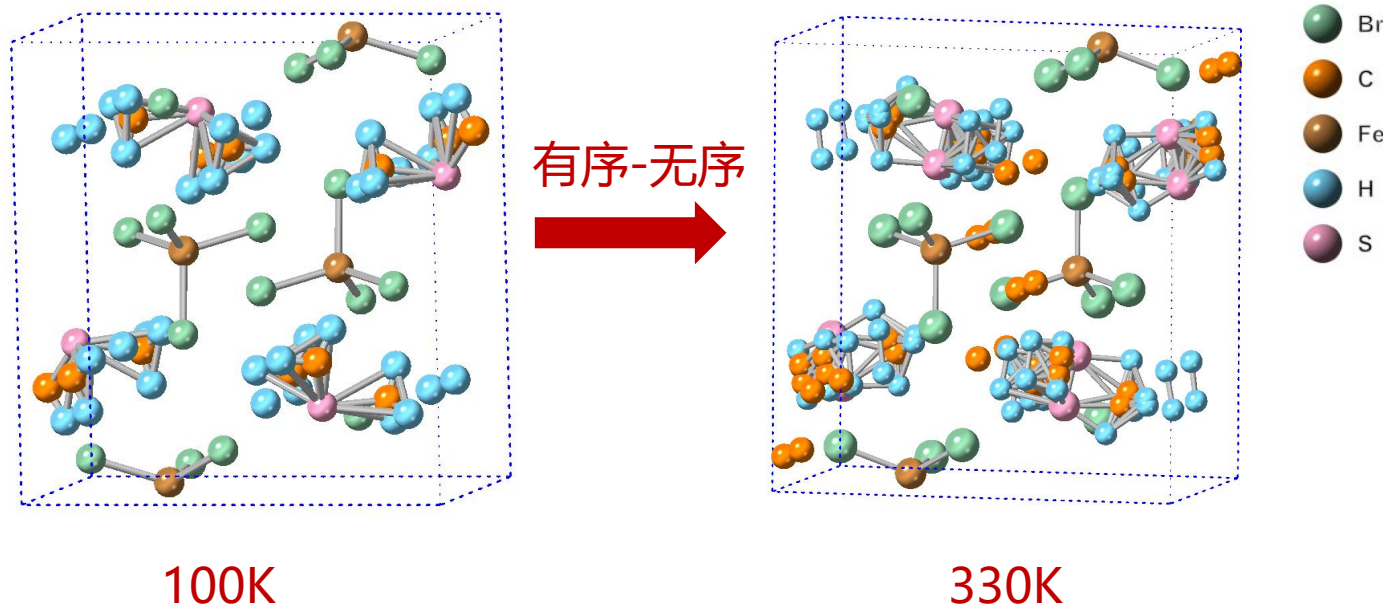
目录

- 01 ▶ 研究背景
- 02 ▶ 研究思路
- 03 ▶ 研究内容
- 04 ▶ 总结

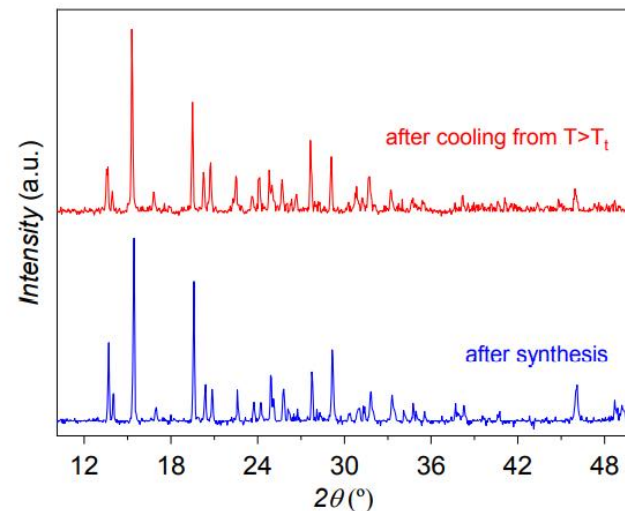
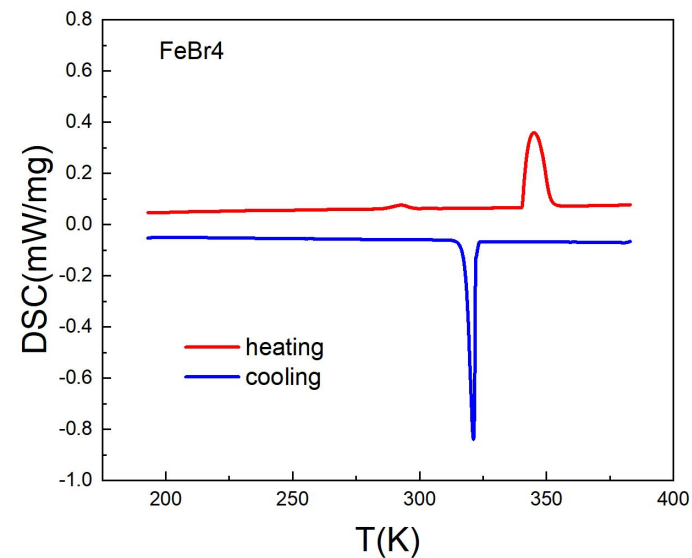
1. 新型巨压热有机-无机杂化钙钛矿材料

小分子有机-金属硫盐化合物--巨压热效应材料

兼具有机、无机单元的优势，压热效应高于传统无机压热材料一个数量级！



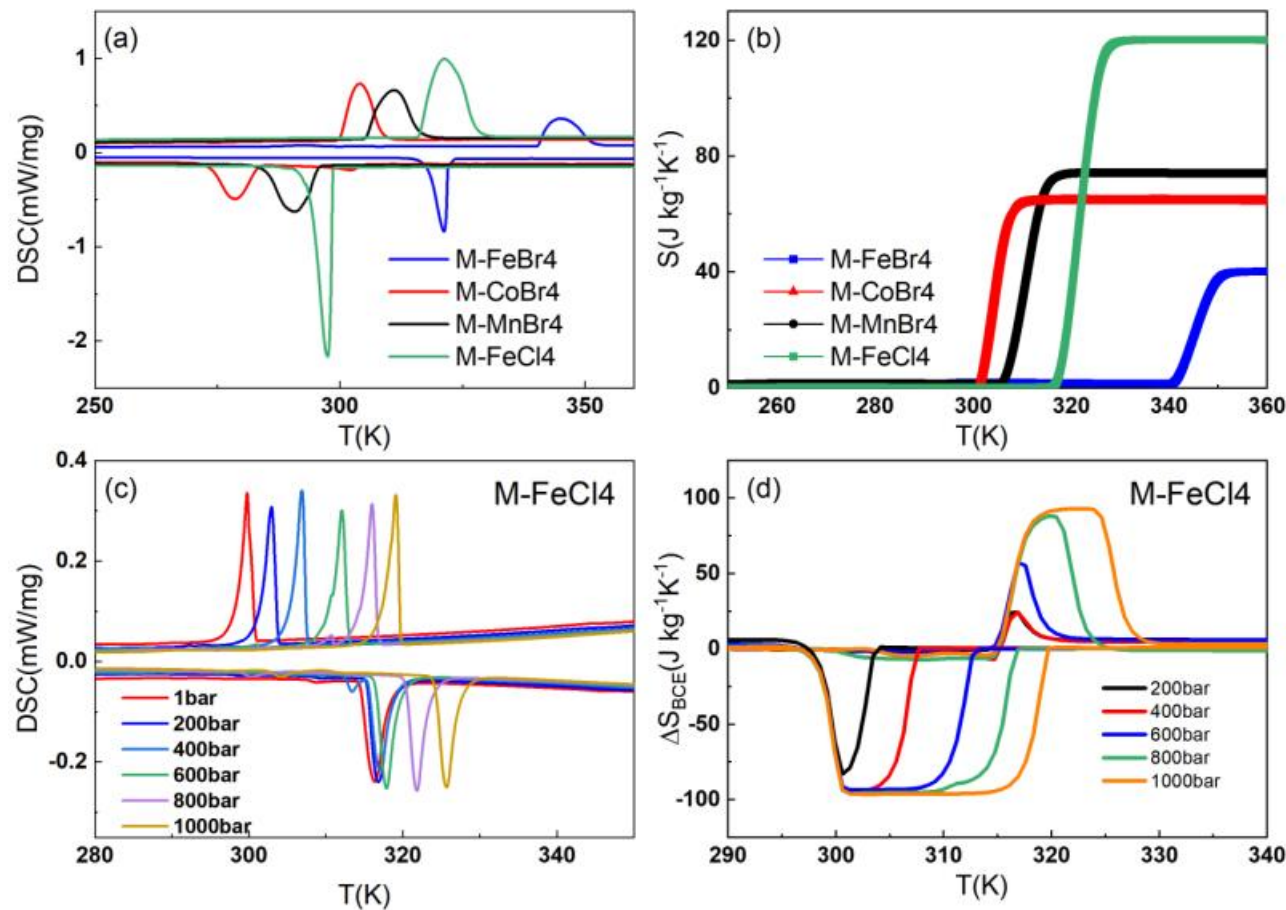
$[(CH_3)_3S]^+$ 阳离子C-H键，C-S键的旋转，构型有序-无序转变



1. 新型巨压热有机-无机杂化钙钛矿材料



通过金属离子和卤素离子替代，探究有机单元旋转、构型熵以及刚性卤素单元的振动熵变贡献



$$S_{\text{VIB}} = -k_B \sum_{q,s} \frac{h}{2\pi} \omega(q,s) + \frac{1}{T} \sum_{q,s} \frac{h\omega(q,s)}{2\pi \exp(-h\omega(q,s)/2\pi k_B T) - 1}$$

晶格振动熵

$$S_{\text{MIX}} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

构型熵
34.6 J kg⁻¹ K⁻¹

$$S_{\text{ROT}} = R \ln \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \prod_{j=1}^3 \left(\frac{8\pi^2 I_j k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \right]$$

旋转熵

相变潜热大小与**金属**、**卤素**离子有关：**H-X键**、**M-X键**密切相关—中子衍射

2. TiNi形状记忆合金丝的扭卡效应及相关机理研究



扭卡效应—新型固态制冷技术

Science

Current IssueFirst release papersArchiveAboutSubmit manuscript

HOME > SCIENCE > VOL. 366, NO. 6462 > TORSIONAL REFRIGERATION BY TWISTED, COILED, AND SUPERCOILED FIBERS

RESEARCH ARTICLE

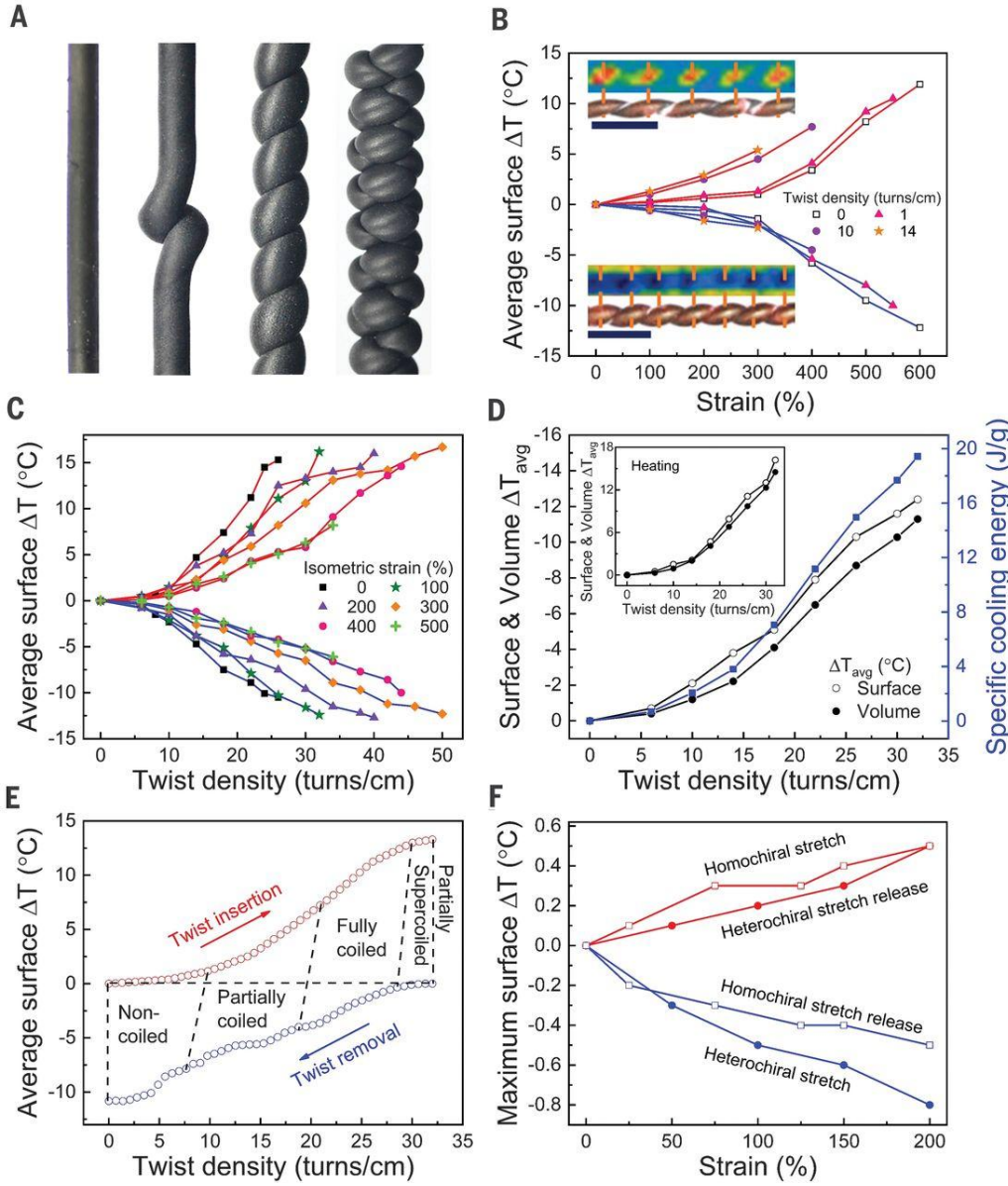
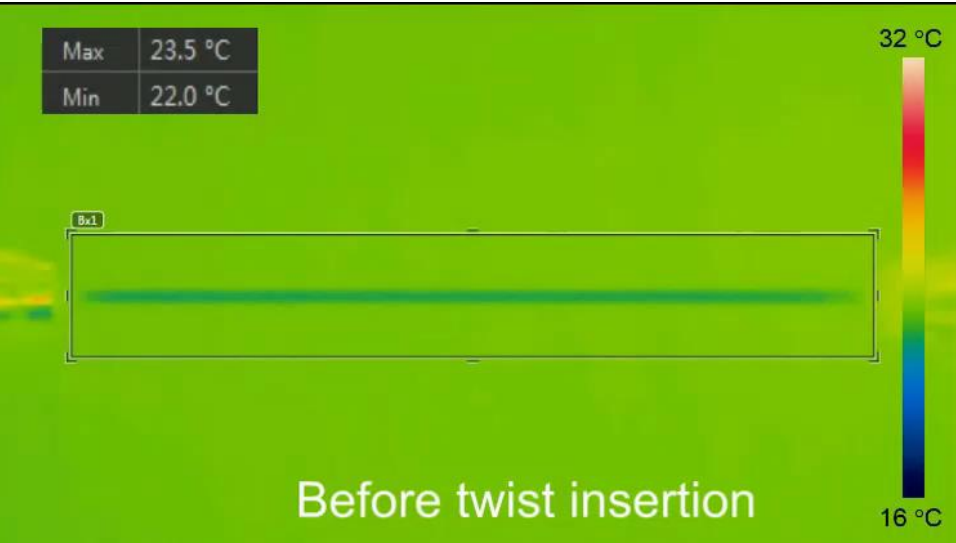
Torsional refrigeration by twisted, coiled, and supercoiled fibers

RUN WANG, SHAOLI FANG, YICHENG XIAO, ENLAI GAO, NAN JIANG, YAOWANG LI, LINLIN MOU, YANAN SHEN, WUBIN ZHAO, [...]

RAY H. BAUGHMAN, +21 authors, Authors Info & Affiliations

SCIENCE • 11 Oct 2019 • Vol 366, Issue 6462 • pp. 216-221 • DOI: 10.1126/science.aax6182

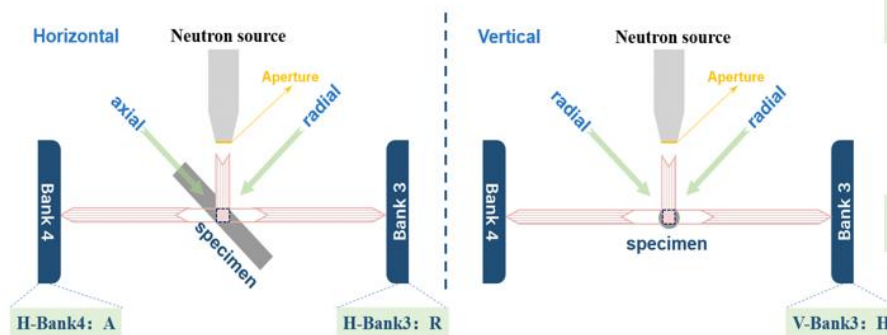
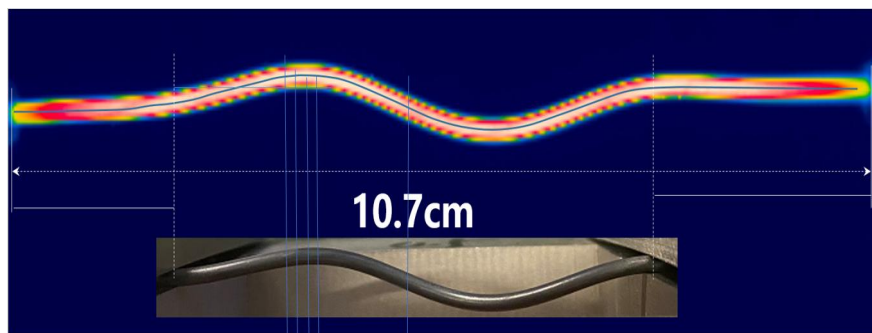
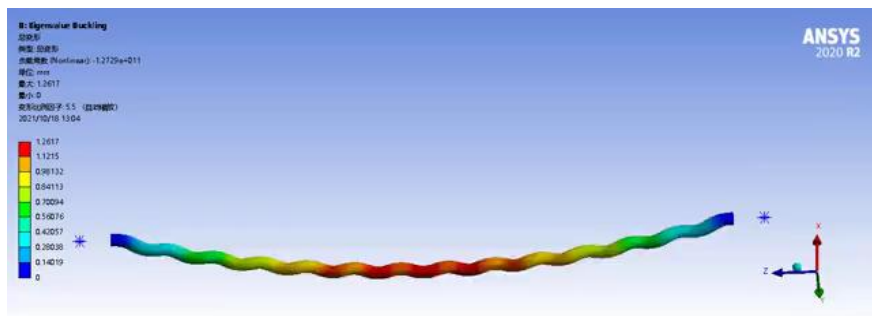
1901



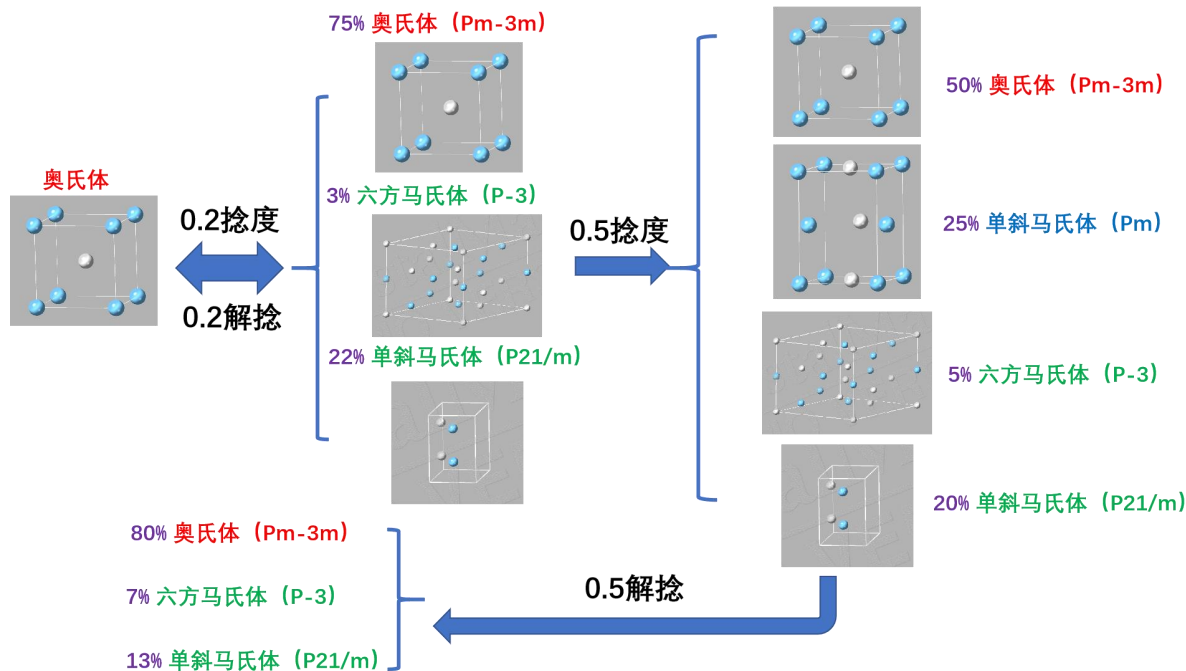
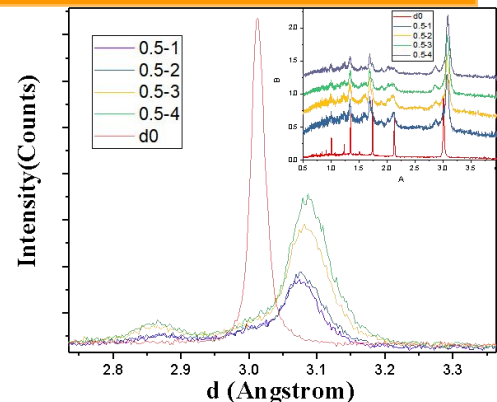
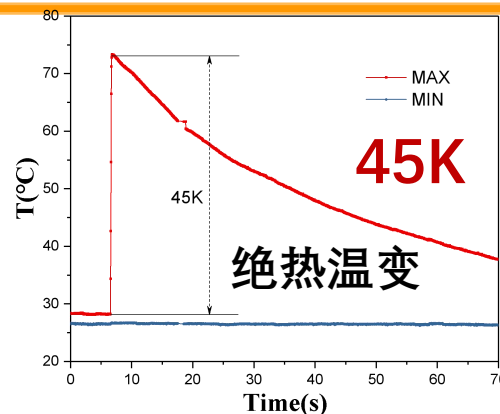
绝热温变
12.9K

2. TiNi形状记忆合金丝的扭卡效应及相关机理研究

TiNi合金丝



微区应力实验

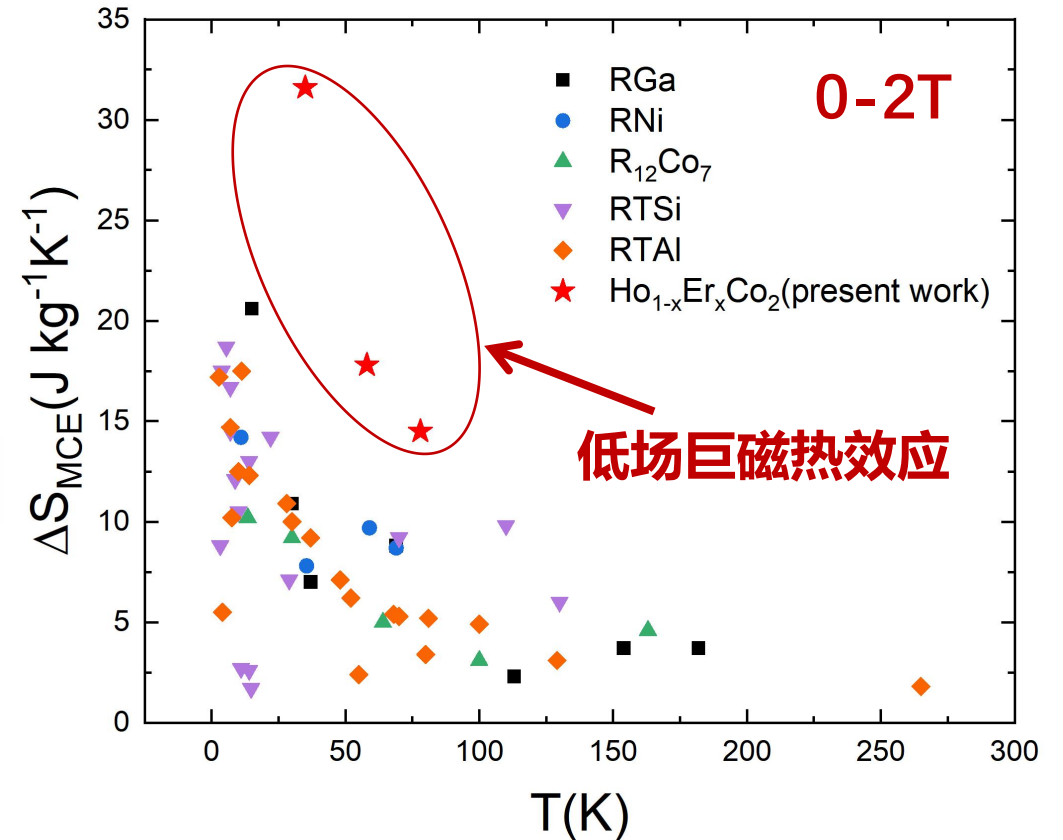
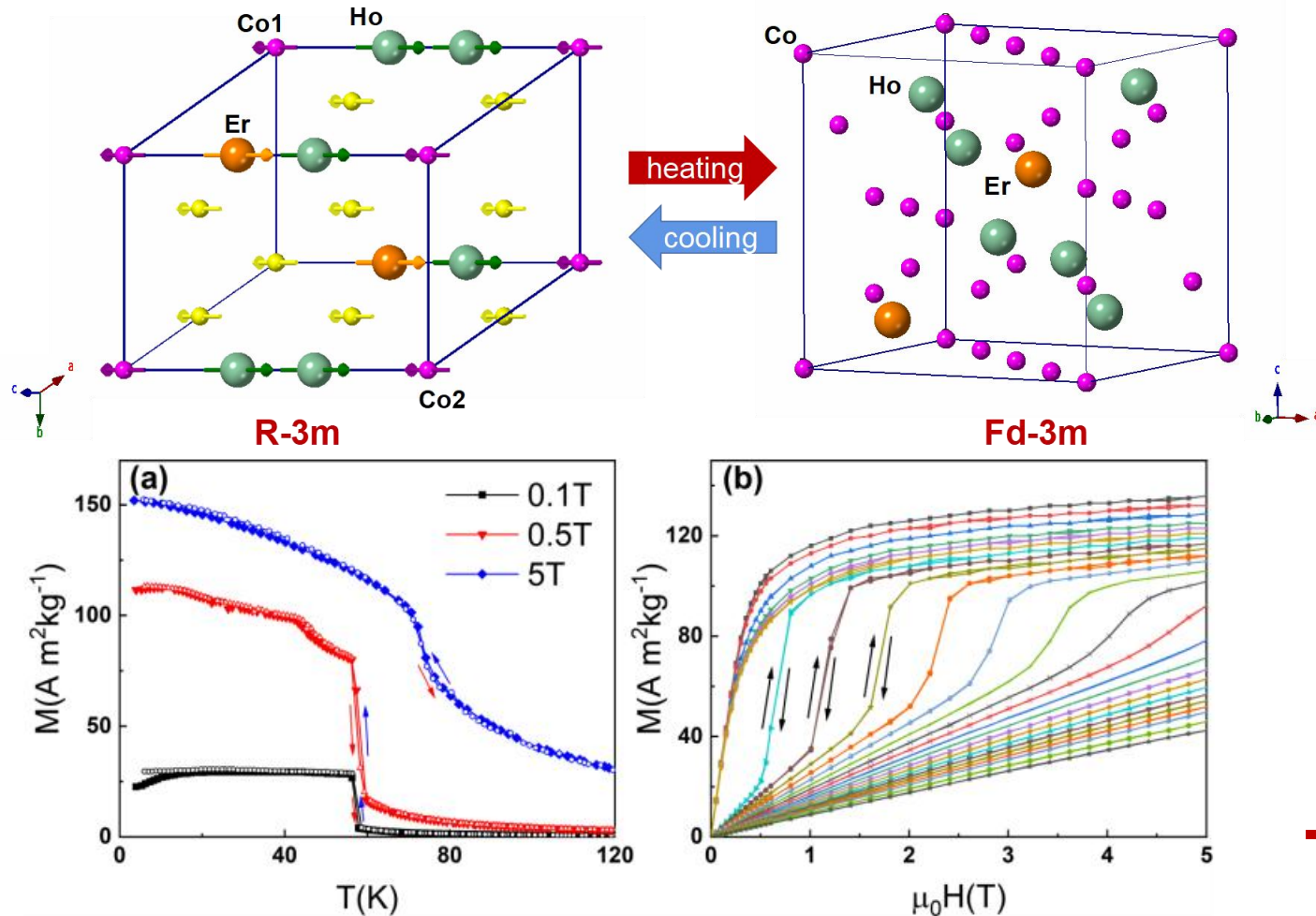


通过中子微区应力试验获得应力分布与马氏体相变演化规律的对应关系，**扭力产生特殊应力分布**→ TiNi合金发生温度场和单轴应力场不能诱导的特殊相变过程→产生巨大绝热温变。

稀土基金属间化合物: Ho_{1-x}Er_xCo₂

低温区最具代表性的巨磁热材料体系

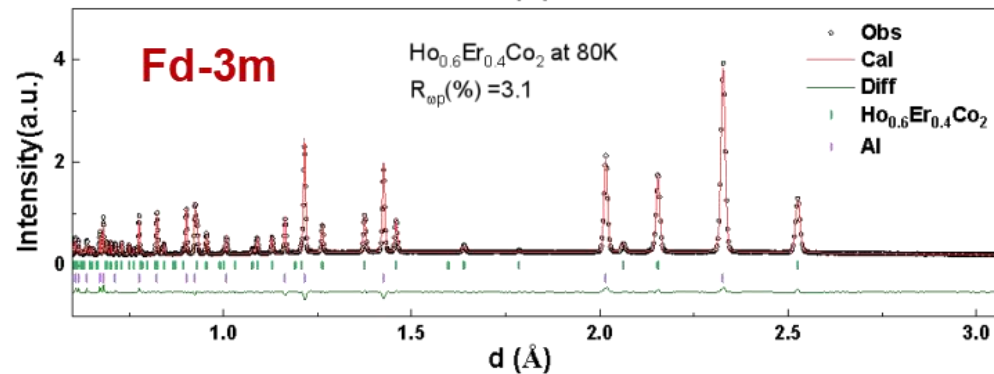
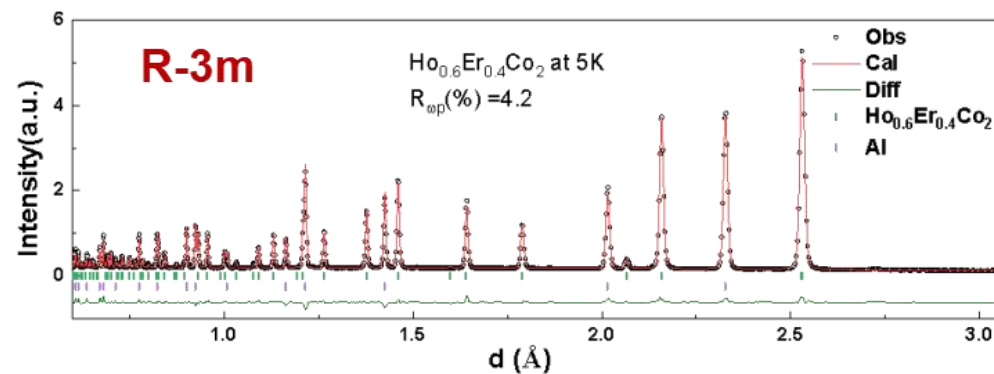
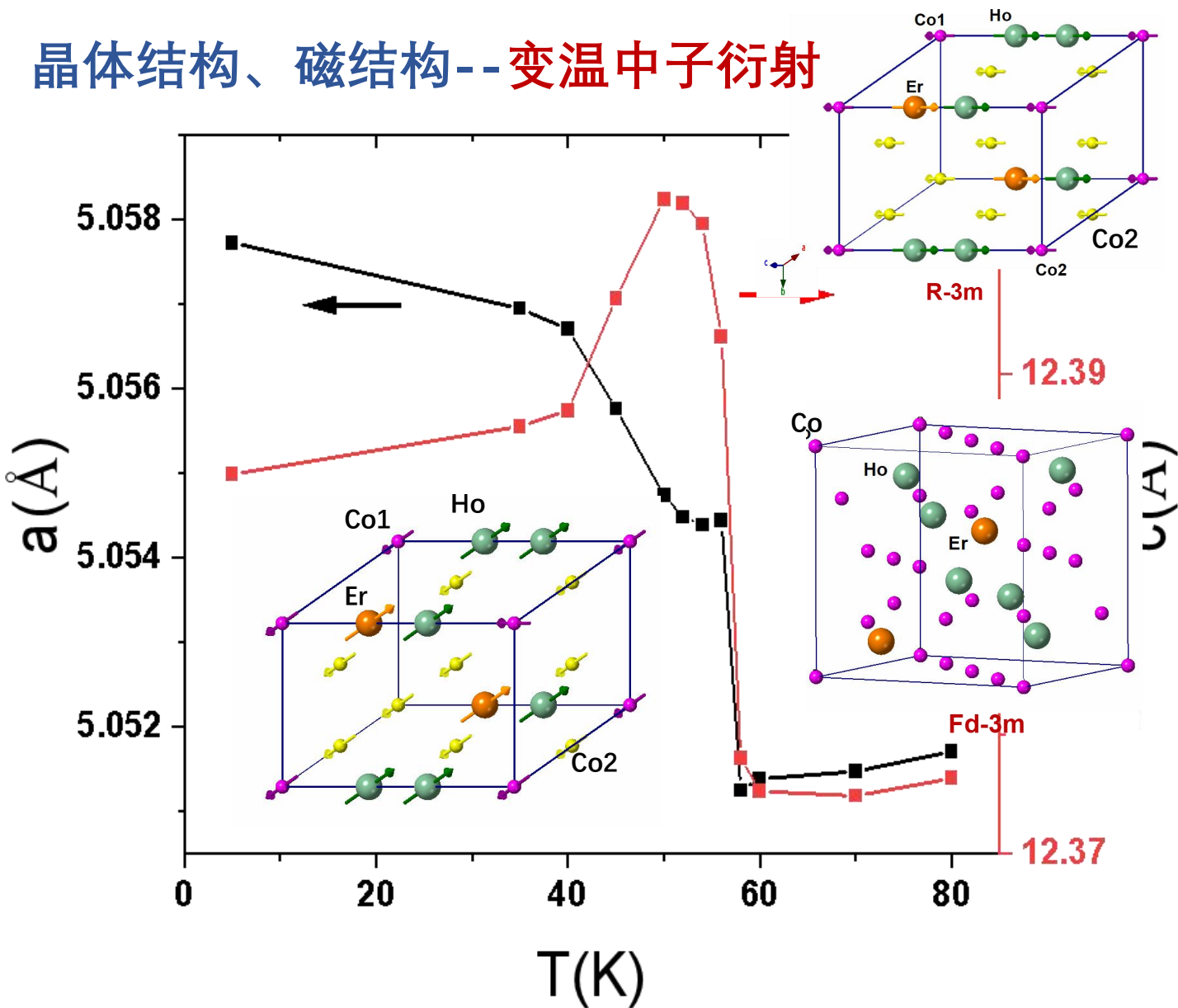
一级磁相变



一级相变! 但表现出近零热、磁滞后!

3. 稀土 (R,R')Co₂ 体系的近零滞后低场巨磁热效应及其相关机理的中子衍射研究

晶体结构、磁结构--变温中子衍射



- 利用中子衍射获得自旋重取向相变和铁磁-顺磁相变过程中磁结构的演化规律

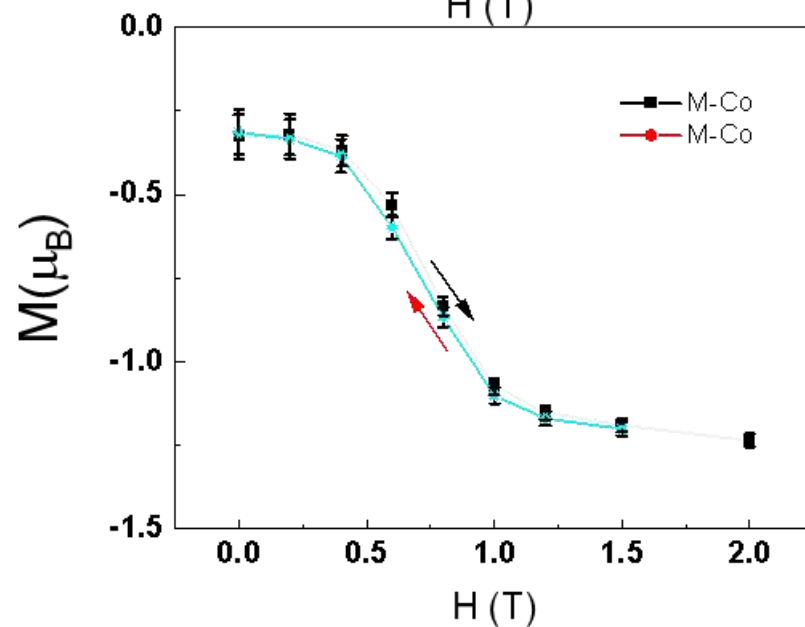
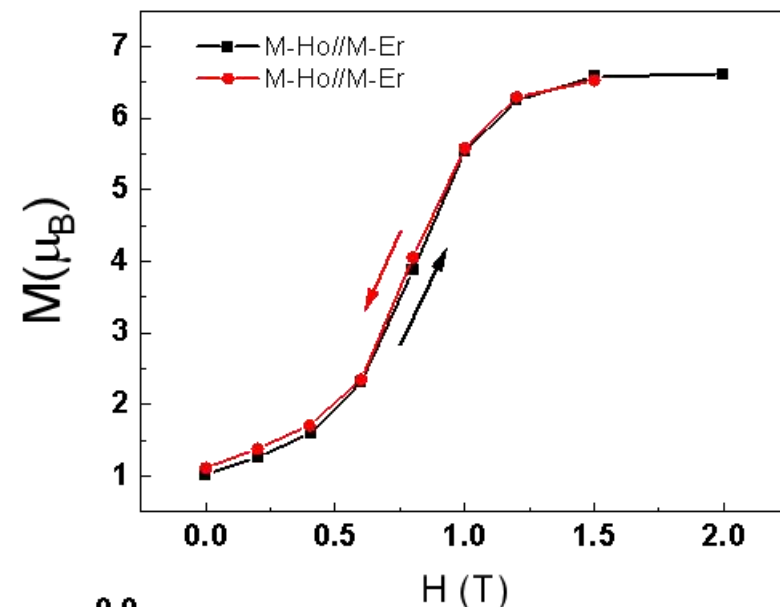
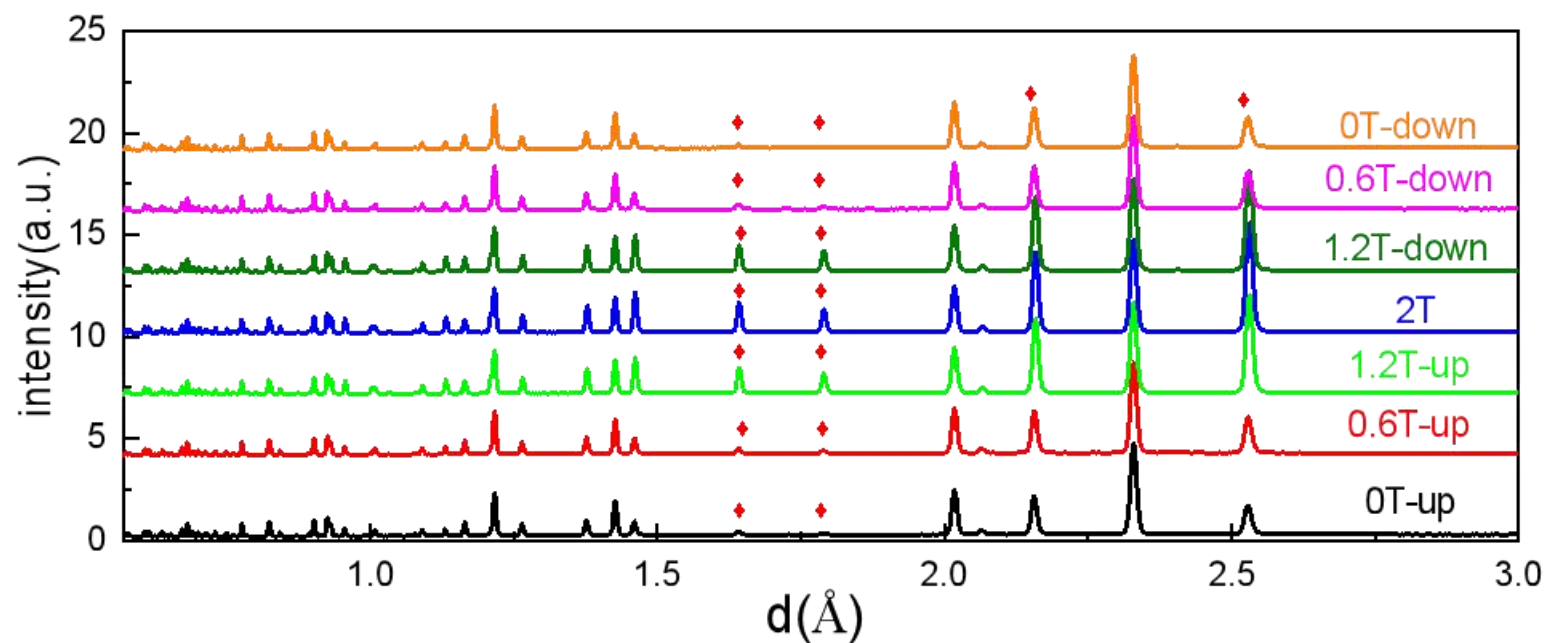
3. 稀土 (R,R')Co₂ 体系的近零滞后低场巨磁热效应及其相关机理的中子衍射研究



晶体结构、磁结构--磁场下的中子衍射

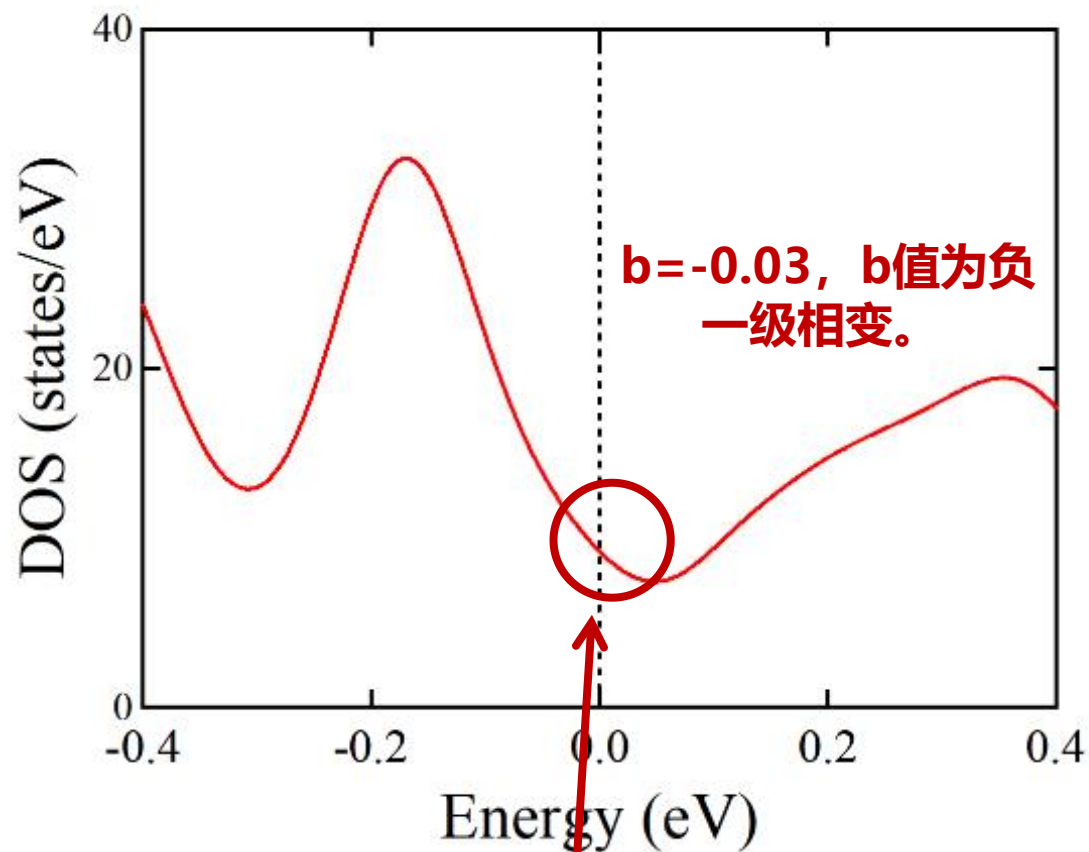
磁场诱导发生一级变磁转变：

1. 精修结果表明，变磁转变过程中**零磁滞后**；
2. Co的磁矩由稀土Ho/Er诱导产生，与Ho/Er磁矩**反平行排列**

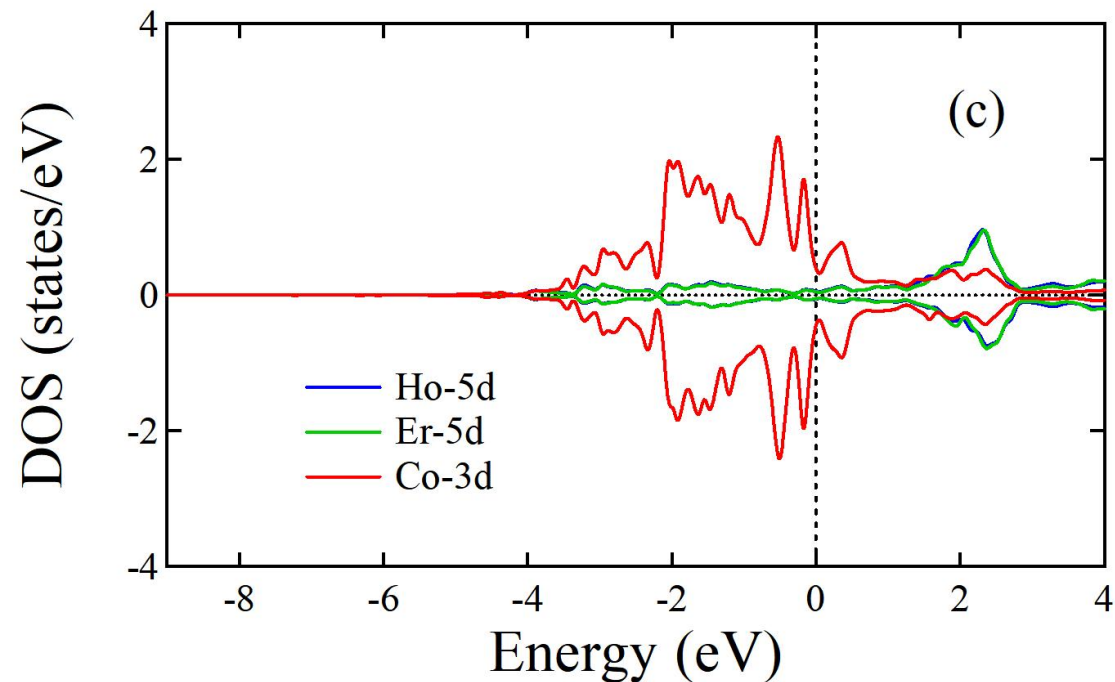


第一性原理计算

一级磁相变判定



$$b = \frac{1}{16\rho(E_F)^3} \left\{ \left(\frac{\rho(E_F)'}{\rho(E_F)} \right)^2 - \frac{\rho(E_F)''}{3\rho(E_F)} \right\}$$



Landau-Ginzburg expansion

$$F(M) = \frac{1}{2}A(T)M(T)^2 + \frac{1}{4}B(T)M(T)^4 + \frac{1}{6}C(T)M(T)^6$$

$$A(T) = a + \frac{5}{3}b\xi(T)^2 + \frac{35}{9}c\xi(T)^4,$$

$$B(T) = b + \frac{14}{3}c\xi(T)^2,$$

$$C(T) = c.$$

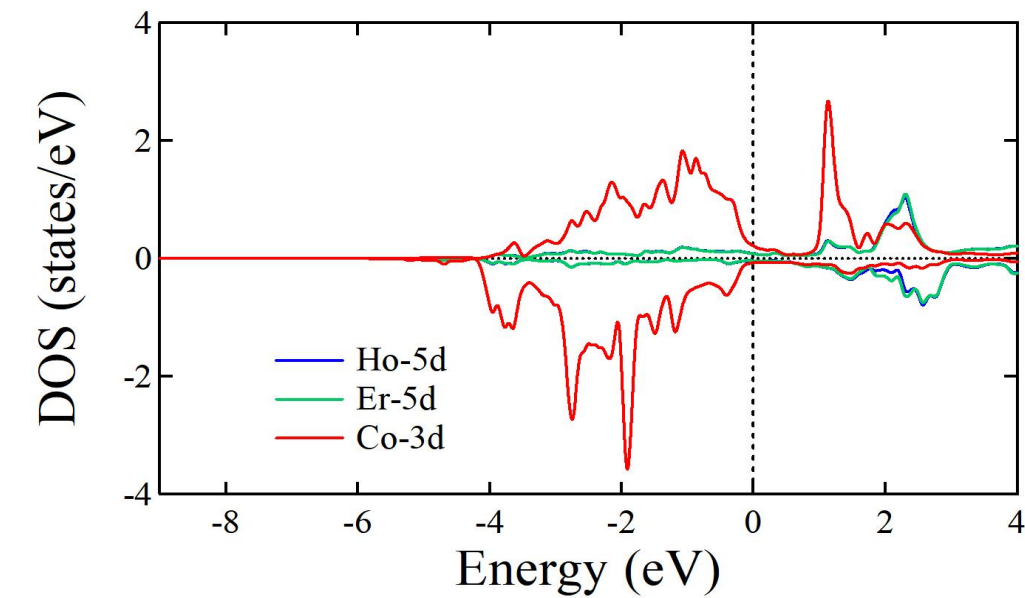
$b > 0$ —second-order

$b < 0$ —first-order

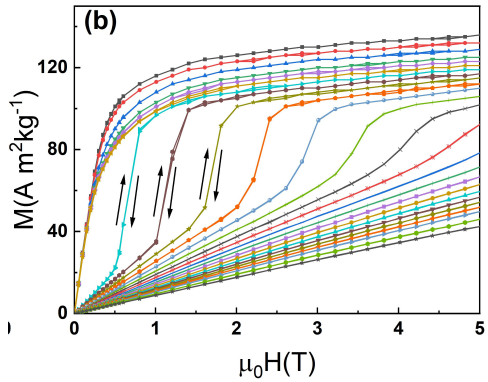
3. 稀土 (R,R')Co₂ 体系的近零滞后低场巨磁热效应及其相关机理的中子衍射研究



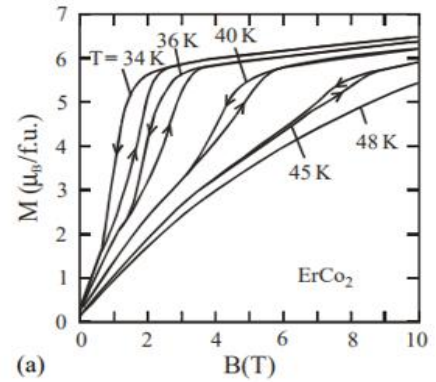
第一性原理计算 新型一级磁相变机制



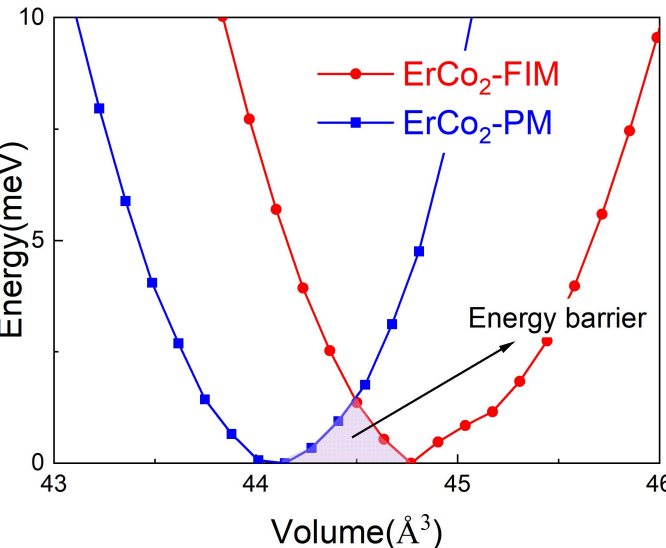
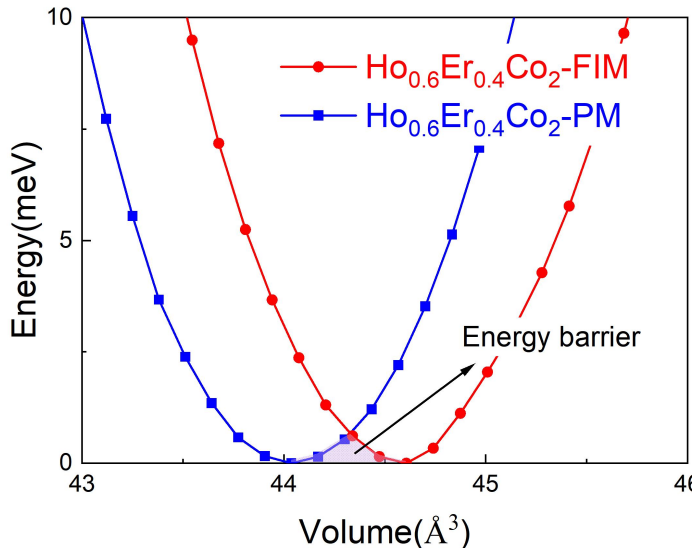
	FIM		PM	
	M_R/μ_B	M_{Co}/μ_B	M_R/μ_B	M_{Co}/μ_B
Ho _{0.6} Er _{0.4} Co ₂	-3.173/-4.288(Er/Ho)	1.010-1.173	-2.984/-4.122(Er/Ho)	0.176-0.892
ErCo ₂	-3.167	1.026-1.177	-3.006	0



近零滞后



大滞后



- **Ho,Er-5d 全部与Co-3d电子杂化：导致Ho,Er-5d电子分别产生0.196 μ_B 和0.137 μ_B 的磁矩。交换劈裂诱导材料发生一级相变。**

稀土元素的相互替代--晶体场相互作用改变--
Co原子表现出高自旋态（与中子衍射结果对应）
----相变势垒小----相变滞后小！

目录

- 01 ▶ 研究背景
- 02 ▶ 研究思路
- 03 ▶ 研究内容
- 04 ▶ 总结

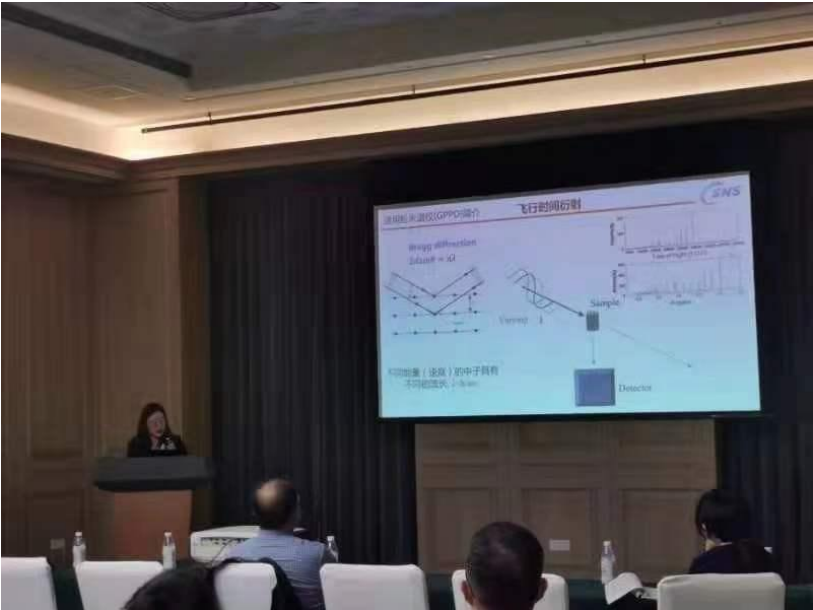
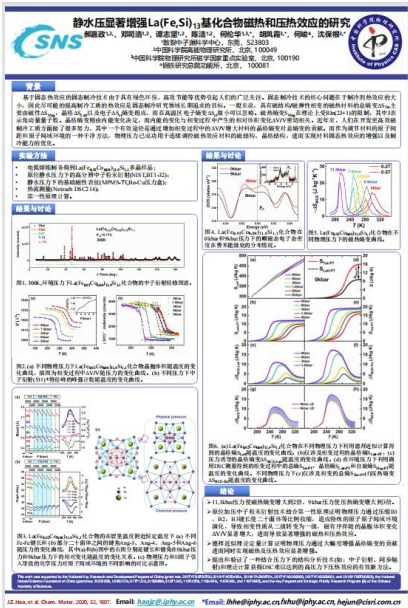
- 1.制备筛选得到巨压热效应小分子有机金属硫盐化合物，通过金属离子和卤素离子的替代初步证明巨压热效应来源于**H-X键、M-X键、C-H键的键长、强度及有机链的取向、旋转。**
- 2.通过成分设计，获得具有近零滞后低场巨磁热一级相变材料，并利用**变温、变场条件下的中子衍射技术**结合**第一性原理**研究其近零滞后低场巨磁热效应的相关机理。
- 3.利用**微区中子衍射应力表征手段**研究TiNi合金丝扭力作用下应力分布与马氏体相变演化规律的对应关系，建立应力-相变-固态热效应构效关系。

- 1. 2022 Joint MMM-Intermag Conference ; 口头报告, Conference Session Chair
- 2. 中国稀土学会2021年学术年会; 青年邀请报告
- 3. 中国物理学会 2020/2021 秋季会议; 海报展示
- 4. 2021年无机材料与固体化学前沿研讨会; 海报展示
- 5. 第五届材料基因工程高层论坛;
- 6. Crystal杂志 责任编辑



Invitations

Mark All As Read				
ACTION	FINAL ID	DETAILS	STATUS	EMAILS
Select ...		2022 Joint Conference: Session Chair Confirmation Details Session: Magnetocalorics I Session Type: Oral Date: 29-十二月-2021 Start Time: 12:00 上午 End Time: 12:00 上午 Location: Oral Session	Accepted (as of 14-Sep-2021)	2022 Joint Conference Host Invitation Accepted 14-九月-2021; 10:36 下午 2022 Joint Conference Session Chair Confirmation - Confirm by September 16 14-九月-2021; 1:13 下午
Select ...	FOC-06	2022 Joint Conference: Invitation to Present for Abstract ID 3629182 Presentation: Hydrostatic Pressure Induced Giant Enhancement of the Solid-state Caloric Effect in the Rare-earth-based Giant Magnetocaloric Materials Session: Magnetoelastics and Magnetooptics Session Type: Oral Date: 29-十二月-2021 Start Time: 12:00 上午 End Time: 12:00 上午 Location: Oral Session	Accepted (as of 14-Sep-2021)	2022 Joint Conference Author Invitation Accepted 14-九月-2021; 10:41 下午 2022 Joint Conference Abstract Status for ID 3629182 10-九月-2021; 9:35 下午



基金申请:

- ✓ 获批主持 **国家自然科学基金青年基金** “稀土Laves相(R,R')Co₂体系的近零滞后低场巨磁热效应和反常热膨胀及其相关机理的中子衍射研究” 30万 2022.1-2024.12
- ✓ 获批主持 **第69批中国博士后科学基金** “基于中子衍射分析的金属有机框架材料的固态热效应及其机理研究” 8+8万 2021.1-2022.5

文章发表:

- 1. **J.Z.Hao**, F.X.Hu*, J.Wang*, J.He, L.H.He, J.R.Sun, and B.G.Shen*. **Chemistry of Materials**. 2020, 32: 1807–1818. [IF: 10.159]
- 2. **J.Z.Hao**, F.X.Hu*, J.Wang*, J.He*, J.R.Sun, and B.G.Shen*. **Scripta Materialia**. 2020, 186: 84-88. [IF: 4.539]
- 3. **J.Z.Hao**, F.R.Shen, F.X.Hu*, L.H.He*, T.J.Liang, J.He*, J.R.Sun, and B.G.Shen*. **Scripta Materialia**. 2020, 185: 181–186. [IF 4.539]
- 4. **J.Z.Hao**, F.X.Hu*, J.He*, J.R.Sun, and B.G.Shen. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 2020, 512: 166983. [IF: 2.683]
- 5. **J.Z.Hao**, F.X.HuJ.Wan, J.He*, J.R.Sun, and B.G.Shen. **Chinese Physics B**. 2020, 29: 047504. [IF: 1.469]
- 6. **J.Z.Hao**, F.X.Hu*, J.He*, J.R.Sun, and B.G.Shen. **SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica**, 2021,51(6):067520. [IF: 1.2]
- 7. M.H.Guo, X.F. Lai, J. Deng, L.H.He, **J.Z.Hao**, X.Tan, Y.Y.Ren, and J.K.Jian. **Inorganic Chemistry**. 2021, 60, 12, 8742–8753.[IF 5.165]
- 8. C.D. Zhang, **J.Z.Hao**, L.H.He, et al. **Journal of Alloys and Compounds**. 2022, 905:5, 164147 (IF: 5.3)
- 9. Y.H.Gao, **J.Z.Hao**, F.X.Hu*, J.Wang*, J.R.Sun, and B.G.Shen*. **NPG Asia Materials**. 2022, 14:34.(IF: 15.3)
- 10. F.R.Shen, **J.Z.Hao**, F.X.Hu*, L.H.He*, T.J.Liang, J.He*, J.R.Sun, and B.G.Shen* **J. Am. Chem. Soc.** 2021, 143,6798. (IF: 15.419)

恳请各位老师批评指正！谢谢！

