



新型全固态巨压热材料的设计

基于固态热效应的新型制冷技术因其绿色环保、高效节能等优势有望取代传统的蒸汽压缩制冷技术。在目前研究的固态热效应中，由静水压驱动的压热效应受到了人们的广泛关注。压热效应可以在各种相变材料中获得，包括无机/有机磁性材料、spin crossover材料、液晶材料等。此外，发生固-液相变的材料通常具有巨大的潜热（150-300 J/g），甚至可以与传统的气-液制冷剂（如氟基材料的潜热为130-280 J/g）相媲美。但是，固-液相变材料容易出现容器漏液、对流导致的相分离、凝固过冷等问题，不可避免地造成制冷装置的高压损坏和制冷剂性能的不可逆，不适用于全固态制冷应用。因此，设计新材料、探索液相的非晶固化并保持其高热特性具有重要意义。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心磁学国家重点实验室M03组胡凤霞研究员、沈保根院士领导的团队长期致力于固态制冷工艺的相变调控和热效应研究。在La(Fe_{0.92}Co_{0.08})₁₁Si₁₁磁热材料中引入静水压改变特定的原子局域环境，实现了热效应的显著增强[*Chem. Mater.* 32 (2020) 1807-1818]。在Mn_{0.87}Fe_{0.13}NiGe合金中发现了一种对原子局域环境高度敏感的螺旋型反铁磁螺旋磁结构，获得巨大压热效应[*J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 6798-6804]。在层状有机-无机杂化钙钛矿(CH₃-(CH₂)_{n-1}-NH₃)₂MnCl₄中利用有机链的刚性-柔性构象转变实现了小压力驱动的可逆巨压卡效应[*NPG Asia Mater.* 14 (2022) 34]。近期，该课题组的胡凤霞研究员、沈保根院士、王晶副研究员、博士生尉紫冰，与SM09组李运副研究员合作，通过引入5 wt.%的聚对苯二甲酸乙二醇酯（Polyethylene terephthalate, PET, C₁₀H₈O₄n）将具有固-液相变的聚乙二醇（Polyethylene glycol, PEG, HO(CH₂CH₂O)_nH）的液相固化为非晶态固相，利用PEG非晶固相保留的高熵，设计获得一种新型全固态巨压热材料。

单质PEG分子由醚羟基（-OH）和柔性亚甲基（-CH₂-）重复单元构成，具有较高的转动、振动能力，其固-液相变过程伴随巨大熵变（~543 J·kg⁻¹·K⁻¹）；而PET分子具有刚性特点。PEG分子链末端的-OH与刚性PET链上暴露的O原子形成氢键，PEG分子链段的自由移动被固定从而使其液态固化成为非晶态（图1）。透射电子显微镜（TEM）与变温X射线衍射（XRD）均证实，单质PEG10000固化后（即PEG10000/PET15000）随温度升高经历从有序晶态向无序非晶态的固-固转变（图2），并且PEG10000/PET15000的固-固相变熵变保留了单质PEG10000固-液相变熵变的83%（图1a）。利用变温红外光谱（IR）结合DFT计算揭示了PEG分子链有序到无序过程构象的剧烈变化，这也是其相变过程伴随巨大热效应的来源（图3）。与此同时，DFT计算合理地给出了PEG分子液相存在的六种构象（即TGT、TGG、GGG、TTT、GTG和TTG），而非晶固化后的PEG分子只存在四种构象（即TGT、TGG、TTT和TTG）（图4）。这是由于非晶固化后的PEG分子链的旋转比液态难，使得GGG和GTG两种构象很难形成，因而PEG分子在非晶固相时这两种构象消失。这种构象序的减少很好地解释了实验中观察到的非晶态PEG10000/PET15000的熵的降低（图1a, 1d, 图4）。然而，由于GGG和GTG构象的理论统计权重很小（即GGG: 1/64和GTG: 1/128），PEG10000/PET15000固-固相变过程仍保留着巨大熵变和热效应。

通过变温差扫描量热法测量了PEG10000/PET15000的压热效应，结果表明其所经历的固-固相变对压力表现出高的敏感性，0.1 GPa的小压力便可获得高达416 J·kg⁻¹·K⁻¹的熵变，这一性能超过了大多数的压热材料（图5）。这项工作为探索新型全固态压热材料提供了一种新思路，为实现全固态压热制冷技术提供了材料基础。

相关成果以“Colossal barocaloric effect achieved by exploiting the amorphous high entropy of solidified polyethylene glycol”为题已发表在NPG Asia Materials [NPG Asia Materials 14, 96 (2022)]，该工作获得了editorial summary，并作为feature article刊登于网站首页（图6）。上述研究工作得到了科技部国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院战略性先导科技专项和中国科学院前沿科学重点项目的支持。

文章链接: <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00448-7>

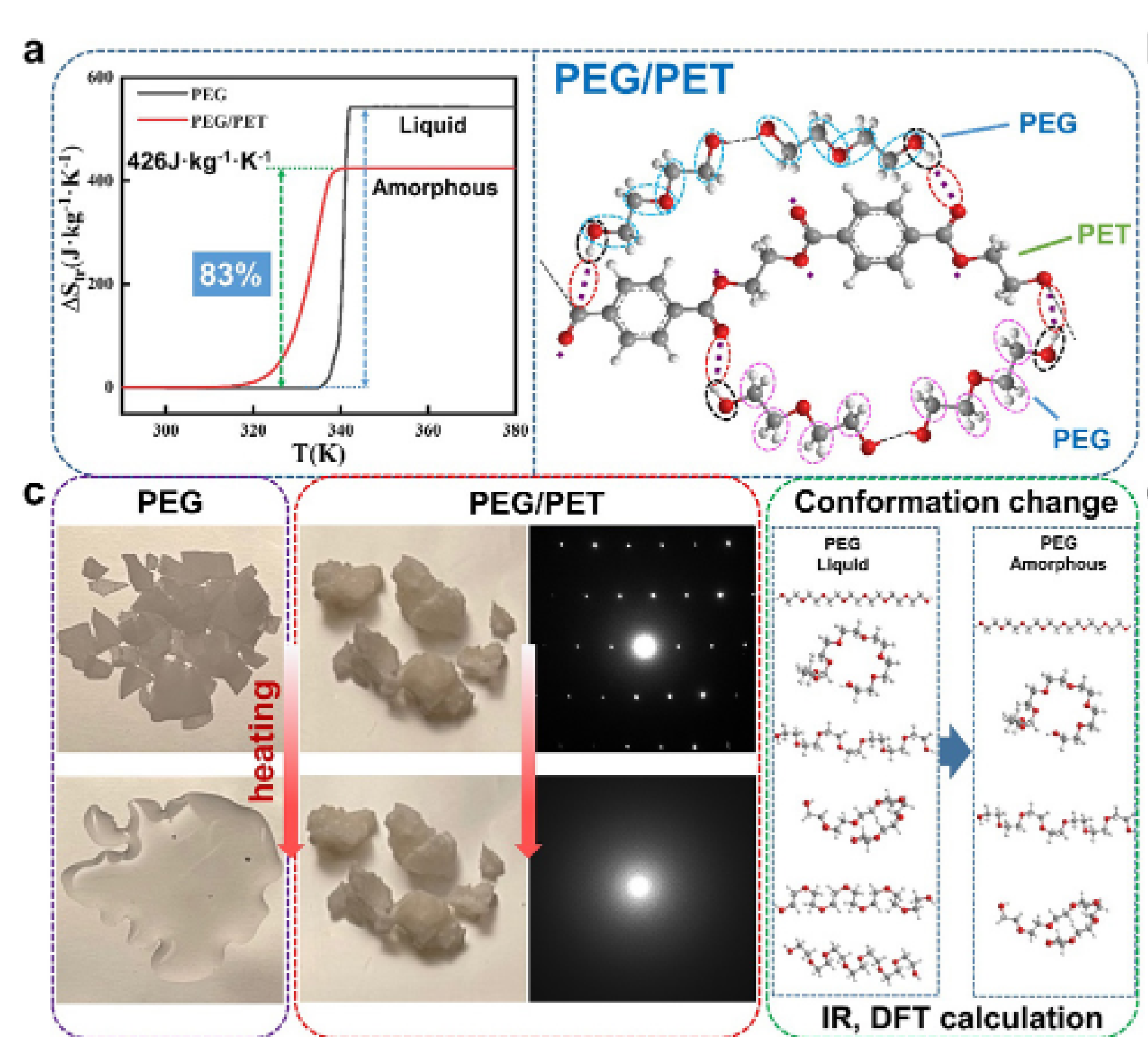


图1. a) 单质PEG10000、PEG10000/PET15000的固-液、固-固相变熵变；b) PEG/PET分子结构示意图；c) 单质PEG10000和PEG10000/PET15000相变前后的形态及对应的电子衍射图谱；d) PEG分子链从液相到非晶固相的构象变化。

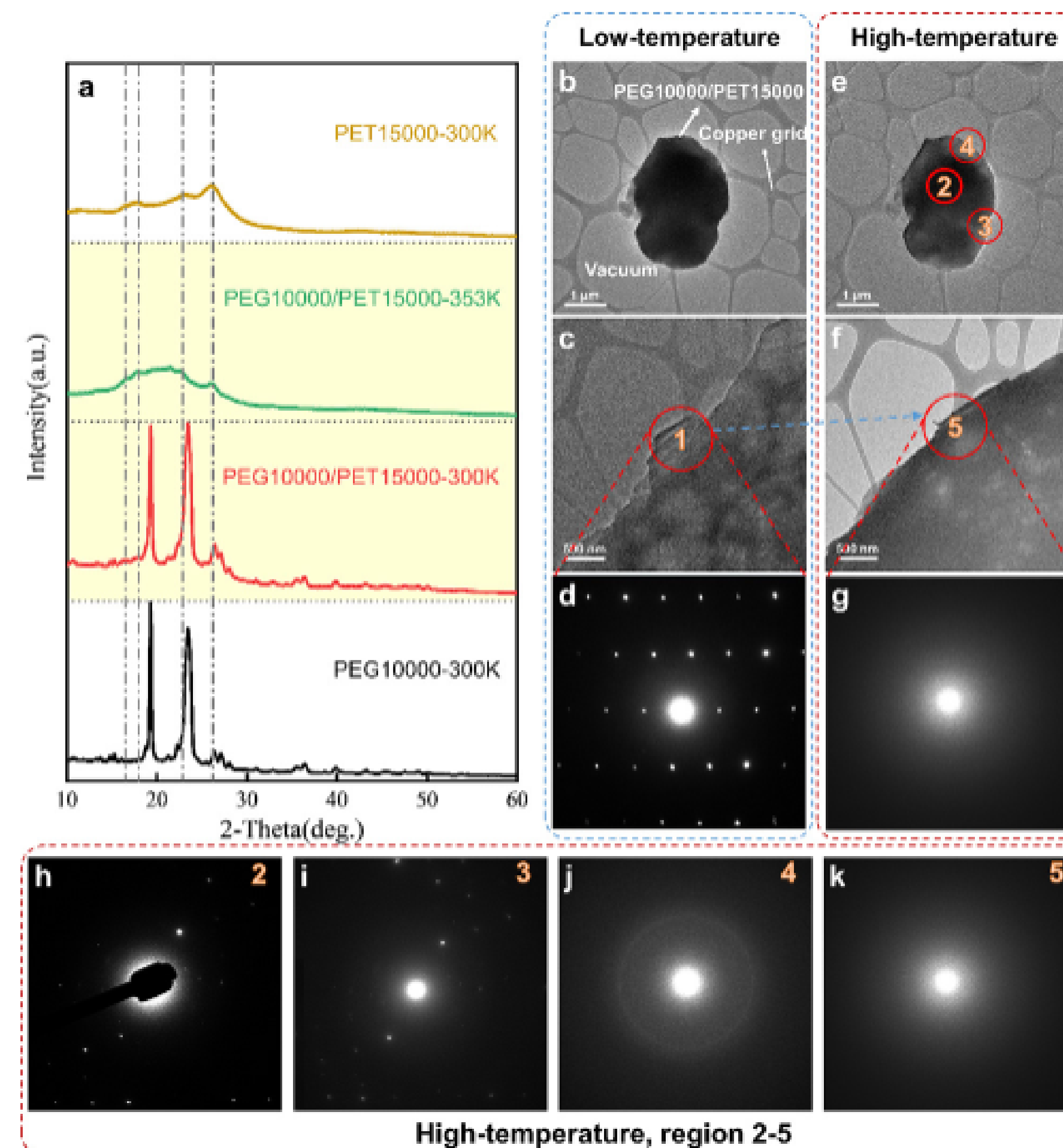


图2. PEG10000/PET15000在升温过程中的XRD和TEM结果。

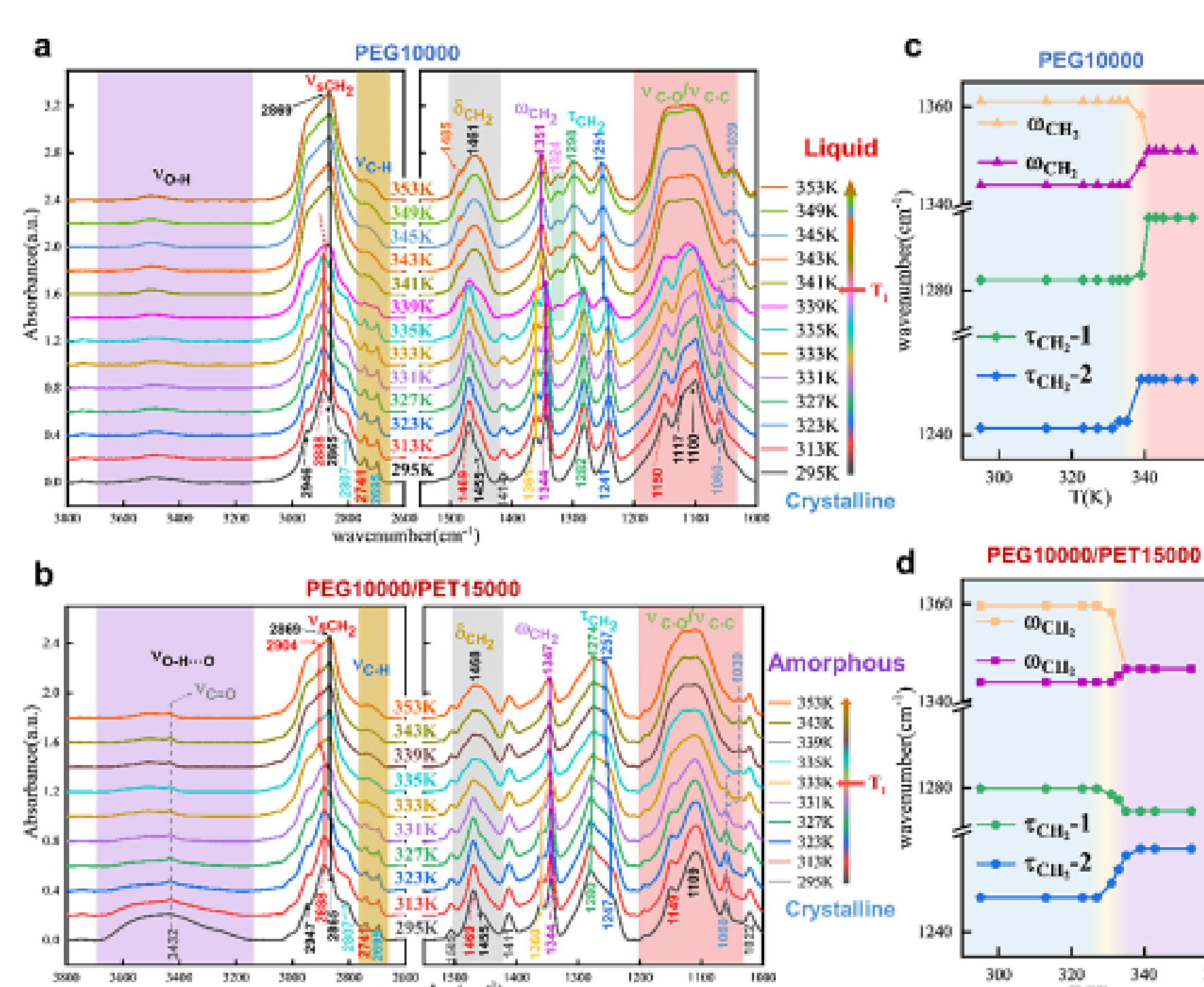


图3. 单质PEG10000和PEG10000/PET15000的变温红外光谱。

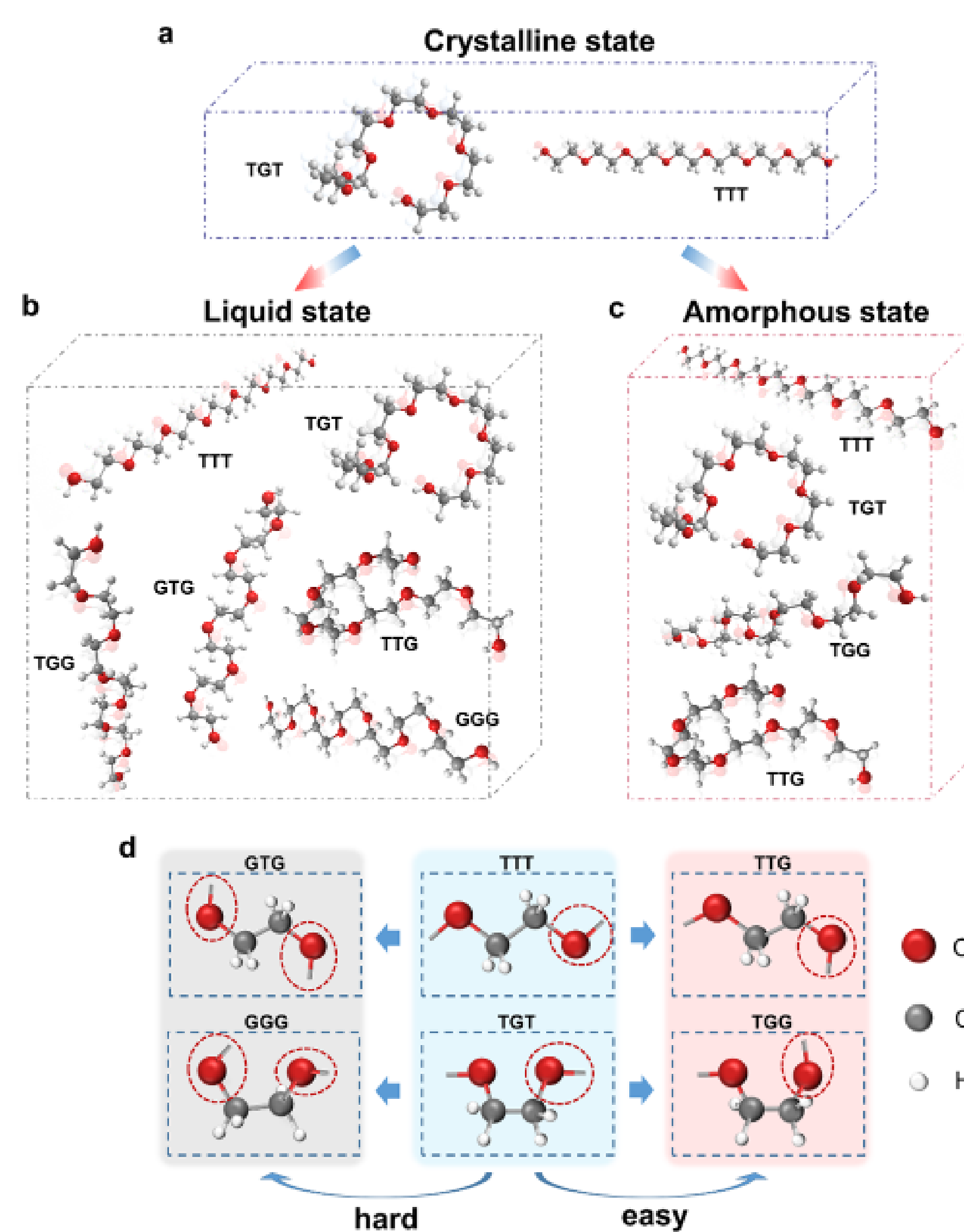


图4. DFT计算得到的PEG分子链构象。

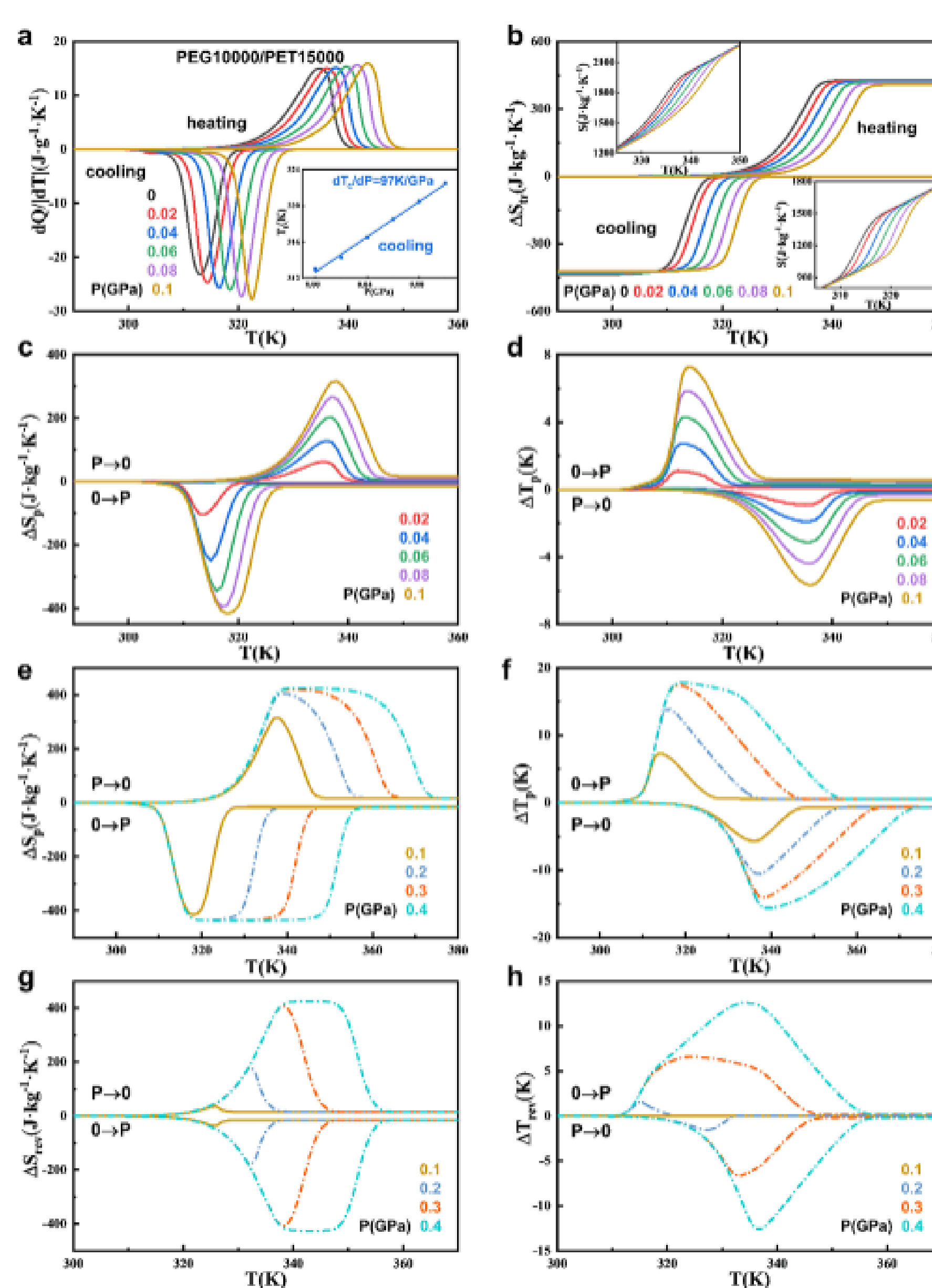


图5. PEG10000/PET15000的压热性能。

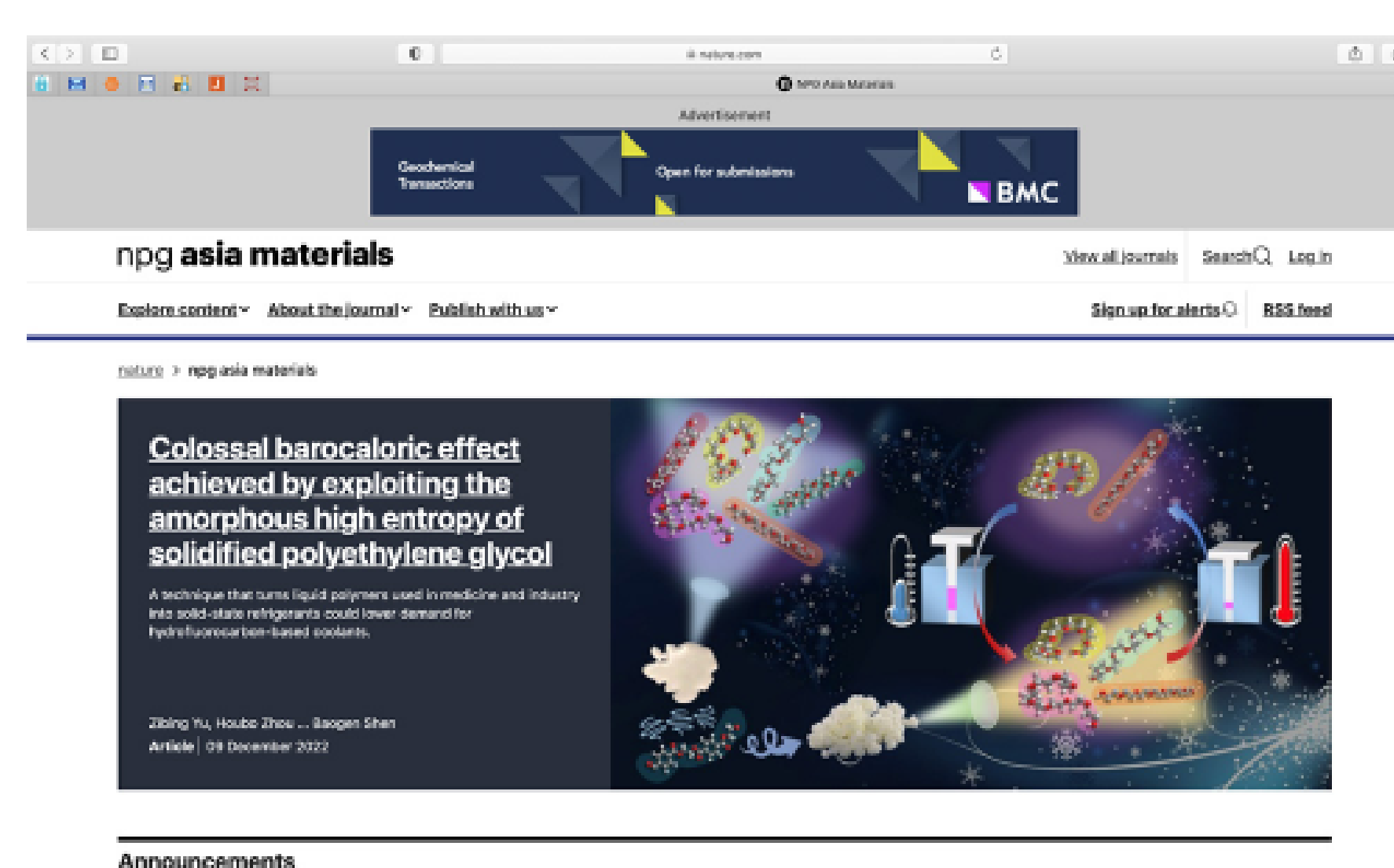


图6. 文章作为feature article刊登于NPG Asia Materials网站首页。

NPG Asia Mater-fxhu.pdf
NPG Asia Mater-fxhu_ESM.doc