

## PPS-programmatoeslag TKI Urban Energy binnen Topsector Energie

### Eindrapport PPS-programmatoeslag project

#### 1. Projectgegevens

Projecttitel: <Energy conversion with highly responsive magnetic materials for efficiency...>  
 Projectnummer: <1821405...>  
 Penvoerder: <NWO...>  
 Consortiumdeelnemers: <TUD, RU, Swiss Blue, RSP>  
 Projectperiode: <2019 -2023...>

#### 2. Inhoudelijk eindrapport

- **Samenvatting**  
 Materialen met grote magnetocalorische effecten kunnen een belangrijke bijdrage leveren aan de energietransitie. In dit project is door middel van data mining en quantummechanisch modelleren gepoogd nieuwe materialen te ontdekken voor kamertemperatuur toepassingen. De gevonden materialen zijn niet veel beter dan eerder ontwikkelde materialen.
- **KPI-tabel**

KPI	Omschrijving
<b>TRL bij afsluiting, Hoofdcategorie</b>	Fundamenteel
<b>TRL bij afsluiting, Detailcategorie</b>	TRL 1
<b>Projectsucces</b>	2. Het project is naar tevredenheid afgerond, maar de inhoud van de mijlpalen is gewijzigd;
<b>Vervolg</b>	Bijv. vervolgonderzoek, ontwikkeling prototype, marktintroductie, etc.
<b>Aantal gerealiseerde peer-reviewed publicaties</b>	15 (zie lijst onderaan)
<b>Aantal verwachte peer-reviewed publicaties</b>	1
<b>Aantal gerealiseerde niet-peer-reviewed publicaties</b>	1
<b>Aantal aangevraagde patenten</b>	0
<b>Aantal verleende licenties</b>	0
<b>Aantal prototypes</b>	0
<b>Aantal demonstrators</b>	0
<b>Aantal spin-offs/ spin-outs</b>	spin-outs (Magneto) en hun doi's (KvK 74519824)
<b>Aantal nieuwe of verbeterde producten/ processen/ diensten geïntroduceerd</b>	Verbetering van de compositie van magnetocalorische materialen
<b>Impact</b>	De mechanische stabiliteit van de 3D geprinte structuren die bij Magneto worden geproduceerd kan door een kleine wijziging in de formulering worden verbeterd.

## Openbaar eindrapport

- **Inleiding**  
 Het magnetocalorisch effect (MCE) is een thermische reactie van een magnetisch materiaal op een verandering in extern magnetisch veld. Met de ontdekking van materialen die een gigantische magnetocalorisch effect vertonen in de buurt van kamertemperatuur, zijn verschillende toepassingen van dit fenomeen mogelijk geworden.  
 Ten eerste is er de magnetische warmtepomp voor koeling of verwarming, die kan dienen als een milieuvriendelijker alternatief voor conventionele warmtepomp systemen met dampcompressie.  
 De tweede is de magnetische energieomzetting met behulp van thermomagnetische motoren en generatoren. Deze maakt het mogelijk om afvalwarmte – momenteel een onaangeboorde hulpbron – om te zetten in elektriciteit, resulterend in het verhogen van de energie-efficiëntie van verschillende soorten industrieën zoals zuivel en papier maar ook datacenters. De ontwikkeling van apparaten voor deze toepassingen wordt vergemakkelijkt bij beschikbaarheid van een optimaal passend materiaal dat aan alle praktische eisen voldoet. Tot op heden wordt slechts een handvol materialen als levensvatbaar beschouwd voor commerciële toepassing waaronder  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  legeringen, Ni-Mn-gebaseerd Heusler-legeringen en  $\text{La}(\text{Fe,Si})_{13}$ -legeringen zijn het meest prominent.
- **Doelstelling**  
 Het doel van dit project was om nieuwe veelbelovende magnetocalorische materialen te identificeren en bekende materiaalsystemen te verbeteren. Hierbij werd een combinatie gebruikt van experimentele technieken, *ab initio* modellering en databasescreening.
- **Werkwijze**  
 Het potentieel van een computerondersteunde zoektocht naar nieuwe magnetocalorische systemen met hoge prestaties is onderzocht. Bekende magnetocalorische materialen werden geanalyseerd om af te leiden welke eigenschappen nodig zijn voor een materiaal om een groot magnetocalorisch effect te hebben zodat dit met succes kan worden gebruikt in praktische toepassingen. Op basis hiervan zijn verschillende screening parameters voorgesteld om eerder onbekende interessante systemen te identificeren. Factoren zoals prijs, beschikbaarheid en toxiciteit van kandidaatmaterialen worden in overweging genomen samen met specifieke magnetische eigenschappen. Om dit laatste te modelleren zijn (DFT) berekeningen gebruikt. Het intern veld - een normalisatie van magnetisatie naar volume - dient om materialen met grotere magnetische momenten te vergelijken en te selecteren. Voor het voorspellen van de magnetocalorische prestaties introduceren we een nieuwe rekenkundige metriek: de magneto-elastische respons  $\gamma M$ . Deze wordt voor ieder kandidaat materiaal verkregen door modellering van de veranderingen in het magnetische moment van het materiaal over een reeks vervormingen. Grote waarden van  $\gamma M$  worden verwacht voor materialen van de eerste orde. Deze parameter liet een goede correlatie zien met de magnetische entropieverandering  $\Delta S_m$  gemeten in bekende magnetocalorische materialen, en kan daarom dienen als een rekenkundige proxy om de prestaties te schatten van de kandidaat-verbindingen. Verschillende materiaaldatabases werden geëvalueerd als primaire informatiebron over bekende anorganische stoffen.
- **Resultaten:**
  - van het project zelf.  
 Door een stapsgewijze toepassing van initiële screeningparameters om ongeschikte materialen uit te sorteren voorafgaand aan nauwkeurige, rekenkundig zware DFT berekeningen, is een snelle verwerking mogelijk van een zeer groot aantal kandidaat materialen. De toepassing van deze workflow op basis van de informatie verzameld uit verscheidene kristallografische databases (Materials Project, Crystallography Open Database en ICSD) resulteerde in een lijst met materialen met geschikte eigenschappen voor koeling nabij kamertemperatuur. Deze shortlist bevat veelbelovende verbindingen gerangschikt naar hun potentieel, die als leidraad kan dienen voor experimenteel onderzoek. Verder werd het bekende  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P, Si})$  systeem bestudeerd en geoptimaliseerd. Hierbij zijn DFT berekeningen gebruikt om potentiële doteerstoffen voor deze materiaalfamilie te onderzoeken. De sitevoorkeuren en optimale roosterparameters voor de vervangingen met elementen uit de 2e, 3e en 4e periode werden bepaald. Een overzicht van de veranderingen in magnetisatie en structurele parameters samen met dopinglimieten voor elk type doteermiddel werd samengesteld. Meest verrassend was het geval van Li-doping, waarbij het Fe-atomen op de 3g-plaats vervangt. Bij deze "Lithiation" wordt de  $\text{Fe}_2\text{P}$ -eenheidscel vervormd, waardoor de *c/a*-verhouding daalt. Deze verandering in roosterparameters gaat

gepaard met een significante toename van de Curie-temperatuur en een verlies van het totale magnetische moment, wat de sterke magneto-elastisch koppeling in dit materiaal benadrukt.

- mogelijkheden voor spin off en vervolgactiviteiten

De lijst met kandidaat materialen is voor een deel getest met experimenten. De materialen op de shortlist blijken wel sterke magnetoelastische effecten te vertonen in combinatie met faseovergangen van tweede orde. Dit is veelbelovend voor de toepassing van energieconversie van restwarmte. Echter, het project heeft tot op heden nog geen nieuw materiaal opgeleverd dat gebruikt kan worden voor warmtepompen. De dotering van het bekende MnFePSi systeem heeft wel tot een verdere verbetering van deze materialen geleid. Deze know-how is met het spin-out bedrijf Magneto Systems gedeeld.

- Discussie

Binnen het project is een belangrijke stap gemaakt met het *in-silico* zoeken naar nieuwe functionele materialen. De *toolkit* die is ontwikkeld kan in toekomstige projecten worden gebruikt en verder worden verfijnd. Er zal altijd een gecombineerde aanpak nodig blijven van theoretische berekeningen en fysische experimenten. Echter, het grote voordeel van deze combinatie is dat er veel tijdswinst kan worden geboekt door het maken van short-lists met veelbelovende kandidaten die dan gesynthetiseerd en gekarakteriseerd kunnen worden in plaats van een zuivere *trial-and-error* aanpak.

- Conclusie en aanbevelingen

Quantummechanische berekeningen gecombineerd met *data-mining* is een succesvolle tool gebleken om gericht naar functionele materialen te zoeken. Omdat binnen het project de aandacht vooral op materialen voor toepassingen nabij kamertemperatuur was gericht, werd ook duidelijk dat het zeer belangrijk is dat effecten van temperatuur, die bij standard quantummechanische berekeningen buiten beschouwing worden gelaten, in toekomstige projecten wel meegenomen moeten worden.

### 3. Uitvoering van het project

- De problemen (technisch en organisatorisch) die zich tijdens het project hebben voorgedaan en de wijze waarop deze problemen zijn opgelost  
Het deelproject van datamining en berekeningen (betaald uit PPS toeslag) was zeer hulpzaam bij het selecteren van materialen van de experimentele deelprojecten (betaald uit IPP). Sommige materialen die als kandidaat uit de berekeningen kwamen, hadden echter een andere magnetische grondtoestand dan berekend.
- Toelichting op wijzigingen ten opzichte van het projectplan  
Het project ging volgens planning, alleen het maken van eenkristallen is niet gelukt ondanks meerdere pogingen. Daarom konden ook geen ARPES metingen worden uitgevoerd. Er zijn echter veel meer nieuwe materialen onderzocht met zeer interessante magnetische eigenschappen.
- Toelichting wijze van kennisverspreiding  
De resultaten zijn na consultatie met de industriële partners vrijwel allen gepubliceerd.
- Toelichting PR project en verdere PR-mogelijkheden Niet van toepassing

### 4. Financiële rapportage

*Zie Microsoft Excel bijlage:*

#### To be published

- Jop Wolfs, Ivan Batashev, Ekkes Brück, Gilles A. de Wijs, Magnetocaloric YCo<sub>4</sub>B and YCo<sub>3</sub>NiB, 1e draft paper.

#### Published:

- Kiecana, A. and Schaefers, W. and Thijs, M. and Dankelman, R. and Ojayed, H. and Batashev, I. and Zhang, F. and van Dijk, N. H. and Bruck, E., Competing magnetic interactions, structure and magnetocaloric effect in Mn<sub>3</sub>Sn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>C antiperovskite carbides, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 577, 170782, (2023),  
DOI 10.1016/j.jmmm.2023.170782

- Zhang, Fengqi and Batashev, Ivan and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, Effect of off-stoichiometry and Ta doping on Fe-rich (Mn,Fe)<sub>2</sub>(P,Si) based giant magnetocaloric materials, SCRIPTA MATERIALIA, 226, 115253 (2023),

DOI 10.1016/j.scriptamat.2022.115253

• Zhang, Fengqi and Smits, Sebastian and Kiecana, Anika and Batashev, Ivan and Shen, Qi and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, Impact of W doping on Fe-rich (Mn,Fe)<sub>2</sub>(P,Si) based giant magnetocaloric materials, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 933, 167802 (2023), DOI 10.1016/j.jallcom.2022.167802,

• Kiecana, A. and Batashev, I and Dugulan, I, A. and Kwakernaak, C. and Pieter, L. and Zhang, F. and Van Dijk, N. H. and Bruck, E., Effect of Co and Ni doping on the structure, magnetic and magnetocaloric properties of Fe-rich (Mn,Fe)<sub>2</sub>(P,Si) compounds, *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS* 561, 169710 (2022),

DOI 10.1016/j.jmmm.2022.169710

• Fengqi Zhang, Ivan Batashev, Qi Shen, Ziyang Wu, Ronald I. Smith, Gilles A. de Wijs (RU), Niels van Dijk, Ekkes Brück, Impact of F and S doping on (Mn,Fe)<sub>2</sub>(P,Si) giant magnetocaloric materials, *Acta Materialia* 234, 118057 (2022),

DOI 10.1016/j.actamat.2022.118057

• Zhang, Fengqi and Batashev, Ivan and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, Reduced Hysteresis and Enhanced Giant Magnetocaloric Effect in B-Doped all-d-Metal Ni-Co-Mn-Ti-Based Heusler Materials, *PHYSICAL REVIEW APPLIED* 17 (5), 054032 (2022),

DOI 10.1103/PhysRevApplied.17.054032

• Zhang, Fengqi and Westra, Kevin and Shen, Qi and Batashev, Ivan and Kiecana, Anika and Bruck, Ekkes and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, The second-order magnetic phase transition and magnetocaloric effect in all-d-metal NiCoMnTi-based Heusler alloys, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 906, 164337 (2022),

DOI 10.1016/j.jallcom.2022.164337

• Shen, Qi and Batashev, Ivan and Ojiyed, Hamutu and Zhang, Fengqi and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, Nonlinear influence of excess Mn on the magnetoelastic transition in (Mn,Cr)<sub>2</sub>Sb, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 903, 164011 (2022),

DOI 10.1016/j.jallcom.2022.164011

• Batashev, I. and de Wijs, G. A. and van Dijk, N. H. and Bruck, E., Lithiation of the Fe<sub>2</sub>P-based magnetocaloric materials: A first-principles study, *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS* 537, 168179 (2021),

DOI 10.1016/j.jmmm.2021.168179

• Ivan Batashev, Gilles A. de Wijs, Ekkes Brück, Computational screening of the magnetocaloric materials. In: Ekkes Brück (editor), *Handbook of Magnetic Materials*, volume 30, pages 1-39, (2021). Elsevier

DOI 10.1016/bs.hmm.2021.10.001

• Shen, Qi and Batashev, Ivan and Zhang, Fengqi and Ojiyed, Hamutu and van Dijk, Niels and Brück, Ekkes, The antiferromagnetic to ferrimagnetic phase transition in Mn<sub>2</sub>Sb<sub>1-x</sub>Bix compounds, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* 866, 158963, (2021),

DOI 10.1016/j.jallcom.2021.158963

• Liu, Jun and You, Yurong and Batashev, Ivan and Gong, Yuanyuan and You, Xinmin and Huang, Bowei and Zhang, Fengqi and Miao, Xuefei and Xu, Feng and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, Design of Reversible Low-Field Magnetocaloric Effect at Room Temperature in Hexagonal MnMX Ferromagnets, *PHYSICAL REVIEW APPLIED* 13 (5), 054003 (2020),

DOI 10.1103/PhysRevApplied.13.054003

• Lai, Jiawei and You, Xinmin and Law, Jiayan and Franco, Victorino and Huang, Bowei and Bessas, Dimitrios and Maschek, Michael and Zeng, Dechang and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, Ultra-low hysteresis in giant magnetocaloric Mn<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>Fe<sub>0.95</sub>(P,Si,B) compounds, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 930, 167336 (2023),

DOI 10.1016/j.jallcom.2022.167336

• You, Xinmin and Maschek, Michael and van Dijk, Niels Harmen H. and Bruck, Ekkes, Magnetic Phase Diagram of the Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>P<sub>1-y</sub>Si<sub>y</sub> System, *ENTROPY* 24 (1), 2 (2022),

DOI 10.3390/e24010002

• Lai, Jiawei and You, Xinmin and Dugulan, Iulian and Huang, Bowei and Liu, Jun and Maschek, Michael and van Eijck, Lambert and van Dijk, Niels and Bruck,

Ekkes, Tuning the magneto-elastic transition of  $(\text{Mn,Fe,V})_2(\text{P,Si})$  alloys to low magnetic field applications, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 821, 153451 (2020), DOI 10.1016/j.jallcom.2019.153451

• Lai, Jiawei and Huang, Bowei and Miao, Xuefei and Nguyen Van Thang and You, Xinmin and Maschek, Michael and van Eijck, Lambert and Zeng, Dechang and van Dijk, Niels and Bruck, Ekkes, Combined effect of annealing temperature and vanadium substitution for magnetocaloric  $\text{Mn}_{1.2-x}\text{V}_x\text{Fe}_{0.75}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  alloys, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS 803, 671-677 (2019), DOI 10.1016/j.jallcom.2019.06.239