



离子热循环: 高效制冷技术的新突破

张鑫¹, 赵晓莉², 杨晓伟^{1*}

1. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240;

2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804

* 联系人, E-mail: yangxw@sjtu.edu.cn

2023-10-05 收稿, 2023-11-30 修回, 2023-12-25 接受, 2023-12-26 网络版发表

国家自然科学基金(22225801, 22178217)资助

摘要 研发安全、高效、环境友好的新型制冷剂或制冷技术, 是当今应对全球变暖问题的重要措施. 其中, 基于热效应的制冷技术, 是具有重要发展潜力的制冷手段. 然而, 这类技术存在外加应力场强大、绝热温度变化小、效率低等不足, 从而限制了其广泛应用. 近期, 以离子热循环为原理的新型制冷技术, 以低外加场强、高能源效率的优势, 打破了热效应制冷存在的瓶颈, 并引起了广泛关注. 本文将以此工作为出发点, 系统介绍离子热效应及其伴随的热力学循环的基本原理, 从制冷性能、工作效率等角度出发, 详细分析离子热效应制冷技术背后存在的优势, 以及可能存在的科学问题与技术难点, 并从电化学原理、离子分离等角度提出解决措施, 旨在为这一全新制冷手段的进一步发展提供科学依据和参考.

关键词 制冷技术, 离子热循环, 制冷性能, 效率, 电化学

传统的蒸汽压缩循环制冷技术作为目前最为常见的制冷手段之一, 已经占据了大部分制冷市场. 然而, 作为该技术核心的制冷剂的使用却带来了严重的环境问题^[1-3]. 1987年, 《蒙特利尔议定书》中首次决定淘汰对臭氧层和全球变暖造成巨大危害的氯氟烃类和氢氯氟烃类制冷剂, 随后的《基加利修正案》中也指出, 到2030年, 所有氟氯化碳将被完全禁止生产^[4,5]. 同时, 据统计, 2018年世界建筑总用电量的近20%用于制冷^[6]. 因此, 开发能耗低、环境友好的制冷技术迫在眉睫.

新型的制冷剂替代传统制冷剂是重要的研究方向之一. 目前蒸汽压缩循环制冷剂的研究中, 新加入了臭氧消耗潜能值(ozone depleting potential, ODP)、全球变暖潜能值(global warming potential, GWP)两项指标, 作为衡量制冷剂性能的重要标准(图1). 然而, 新一代的环境友好型制冷剂如氢氟烯烃^[7]、氢氯氟烯烃^[8]虽然能

够满足ODP、GWP的要求, 却存在安全性和制冷效率等方面的问题.

另一种解决方案是研发蒸汽压缩制冷技术的替代技术, 从根本上解决传统制冷手段危害环境和能源利用率低的问题. 在这些新型技术中, 基于热效应的固态冷却技术被视为目前最有前景的制冷手段之一^[10]. 热效应通常被定义为材料在外部场作用下产生响应, 从而引起体系热量变化的过程, 如磁热效应通常指磁场作用下, 材料产生磁化现象而引起热量变化的过程. 根据外界场强形式的不同, 热效应主要分为磁热效应(magnetocaloric effect, MCE)、电热效应(electrocaloric effect, ECE)、压热效应(barocaloric effect, BCE)和弹性热效应(elastocaloric effect, eCE)4种, 分别对应4种不同的制冷手段^[11-15]. 因为热效应制冷没有直接的臭氧消耗潜能值和全球变暖潜能值, 所以成为目前最广为研究的新型制冷技术之一. 然而, 热效应制冷仍面临着一

引用格式: 张鑫, 赵晓莉, 杨晓伟. 离子热循环: 高效制冷技术的新突破. 科学通报, 2024, 69: 815-822

Zhang X, Zhao X L, Yang X W. Ionocaloric refrigeration cycle: A new breakthrough in efficient refrigeration technology (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 815-822, doi: 10.1360/TB-2023-1025

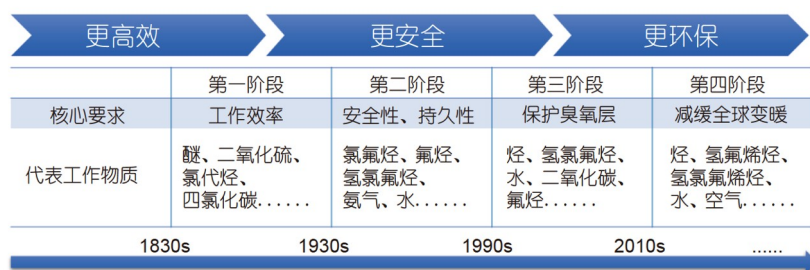


图 1 不同阶段蒸气压缩循环制冷剂的核心性能要求^[9]

Figure 1 Central refrigerant performance requirements for vapor compression cycle refrigeration at different stages^[9]

些问题,如需要较大的外加场强、热力学循环性能系数(coefficients of performance, COP)低、绝热温度变化小等,这些问题限制着热效应制冷技术的发展,是亟需突破的难点^[10,12,16,17]。

2022年, Lilley和Prasher^[18]发现了一种不同于四大制冷热效应的新型热效应形式,并将其形象地称为离子热效应(ionocaloric effect, ICE)。基于离子热效应构建的热力学循环(以下简称离子热循环)在低场强作用下即能产生高达28 K的绝热温度变化及802.08 J/(kg K)的等温比熵变,这一显著的研究成果引起了广泛关注。本文将从离子热效应及其循环的基本原理入手,从制冷性能和工作效率等角度分析这一新型制冷技术相对于其他制冷方式的优势,以及可能存在的问题,并提出相应的解决措施,为离子热效应的进一步优化和高效率制冷技术的开发提供依据和参考。

1 离子热效应及其循环的基本原理

1.1 离子热效应的产生原理

人们通常通过在雪上撒盐的方式来融化积雪,这是因为离子的存在会影响物质本身晶格中原子间结合力的情况,从而改变物质的熔点,当熔点降低至环境温度时,积雪便会融化。而在积雪融化时则需要从外界吸收热量,导致环境温度的降低,即可认为实现了对周围环境的冷却。Lilley和Prasher^[18]近期重新审视了这一生活现象的冷却原理,提出了一种新型的热效应方式——离子热效应,并证实了由此构筑的热力学循环过程用作制冷的可行性,为热效应制冷技术开辟了新的研究方向。

离子热效应是指物质由于周围的离子环境发生变化而产生固-液相变,利用相变潜热的吸收或释放进而产生热量变化的过程。在衡量热效应体系的制冷性能

时,绝热温度变化和等温比熵变值是两个核心的热力学参数^[19,20]。离子热效应产生的绝热温度变化主要来源于物质在固-液相变中吸收/放出的热量,产生的熵变则主要来源于固-液相变过程中构型的变化。在Lilley和Prasher^[18]的工作中,离子浓度的变化是通过外加电场实现的,但这一过程与传统电热效应有着很大的差异:电热效应主要是指极性材料在外加电场的作用下产生偶极矩变化等响应的过程,这些响应是热量变化的直接原因,且只能由电场引发^[21,22],而离子热效应的本质是利用固-液相变潜热提供热量变化进而实现冷却,离子浓度变化是驱动相变产生的原因,但诱发离子浓度变化的因素却不局限于电场一种形式。由于理论上离子热效应中的相变过程能够产生相较于传统电热效应更大的热量变化及熵变,因此,以离子热效应为基础构建的制冷手段,能够具备更好的制冷效果和更高的制冷效率。

1.2 离子热循环的制冷原理

为实现连续制冷, Lilley和Prasher^[18]构建了一个热力学循环,并选用碳酸乙烯酯(EC,为方便说明,下文也称作溶剂)和NaI(下文也称作盐)作为工作物质。循环涉及4个步骤(图2):①将NaI与EC固体混合,使固体熔点降低;②EC固体在低熔点下发生熔化;③将NaI从液相中分离,使得EC熔点/凝固点升高;④液相在凝固点发生EC结晶。其中,步骤②是实现冷却的关键步骤,熔化的过程伴随熔化潜热的吸收,将其与外界构建热交换后,即可实现制冷的效果。同样地,步骤④中,凝固的实现伴随相变潜热的释放,该步骤是实现循环可持续的关键所在。借助上述循环过程,体系便可实现连续制冷的目的。

整个热力学循环的效率主要受制于离子分离步骤③,因此选用能耗低、效率高的分离技术至关重要。

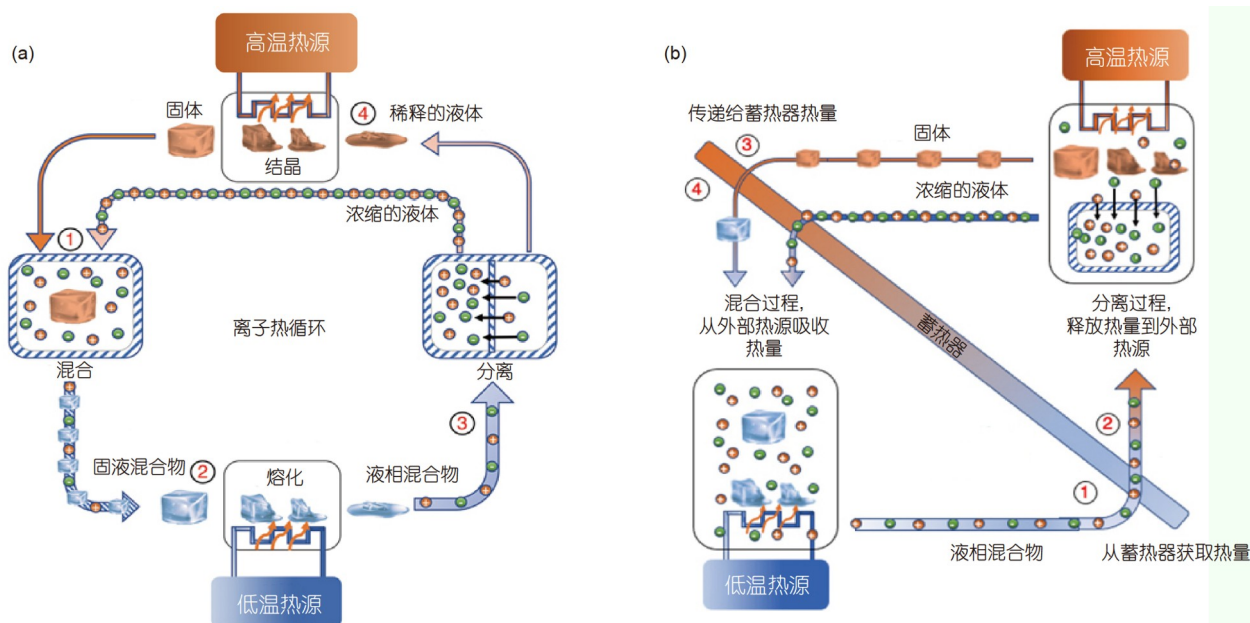


图2 离子热效应伴随的热力学循环示意图。(a) 循环过程分为4个步骤: 混合、熔化、分离和结晶; (b) 热力学循环再生原理图^[18]。Copyright © 2022 The Authors, some rights reserved; exclusive licensee American Association for the Advancement of Science

Figure 2 Schematic diagram of ionocaloric refrigeration cycle. (a) Four steps ionocaloric refrigeration cycle: Mixing, melting, separation and crystallization; (b) schematic diagram of ionocaloric refrigeration cycle^[18]. Copyright © 2022 The Authors, some rights reserved; exclusive licensee American Association for the Advancement of Science

Lilley和Prasher^[18]认为, 相对于其他离子分离技术, 电渗析分离技术的运行效率高、外加场强小, 因此构建电渗析池分离离子(图3)。整个电渗析池填充0.5 mol/L NaI₃溶液和1.5 mol/L NaI溶液, 由两张阳离子交换膜和一张阴离子交换膜分隔为四室, 两电极上分别发生I₃⁻和I₂的氧化和还原过程。随着反应的进行, 阳离子(Na⁺)和阴离子(I₃⁻和I⁻)分别向阴极、阳极发生迁移, 在阴阳离子交换膜的选择性透过作用下, 电渗析池的一个腔室内离子聚集, 浓度升高; 而另一个腔室内离子浓度降低, 逐渐发生EC结晶凝固的过程; 随后改变外加电场方向, 使离子与固体重新混合。重复上述4个步骤, 即可实现连续制冷的目的。

1.3 离子热循环的优势

在Lilley和Prasher^[18]构建的EC-NaI体系中, 最突出的优点是其所能提供的高绝热温度变化及等温比熵变值, 这直接代表了离子热循环优良的制冷性能。经过实际计算, 离子热循环体系所能产生的等温比熵变值最高可达802.08 J/(kg·K), 甚至超过了先前报道的同样利用固-液相转变潜热制冷的正构烷烃压热效应^[23]; 同时, 在NaI的质量分数为0.18%时, 体系的绝热温度变化可

以达到28 K, 这些结果超过了绝大多数现有的热效应制冷技术(图4), 展现出离子热循环在制冷方面的巨大潜力。

此外, 离子热循环制冷具有高COP, 即体系循环过程中产生的冷却功率与输入功率的比值。Lilley和Prasher^[18]的计算表明, 在温度范围10~30℃内, 忽略混合步骤中可能存在的输出功, 并假设循环系统可完全再生, 离子热循环的COP值约为0.9; 在温度跨度为25.76℃时, 忽略离子分离步骤的强烈影响, 离子热循环可达到卡诺循环效率的29.5%(电热效应可达12%^[31], 磁热效应可达40%^[32])。值得一提的是, 在实现NaI与EC分离的电渗析过程中仅施加了0.22 V的低电压, 成功解决了其他热效应制冷技术外加场强大的问题, 因此, 离子热效应及其循环在提升能源效率上具有巨大的潜力。此外, 该工作选用EC和NaI作为工作物质, 其ODP和GWP值均为0, 对全球变暖的影响较小, 符合当代新型制冷技术的总体要求。因此, 离子热循环是一种前景十分广阔的热效应制冷新技术。

2 离子热效应及其循环的挑战与展望

高效、环境友好型的制冷新技术是目前制冷领域

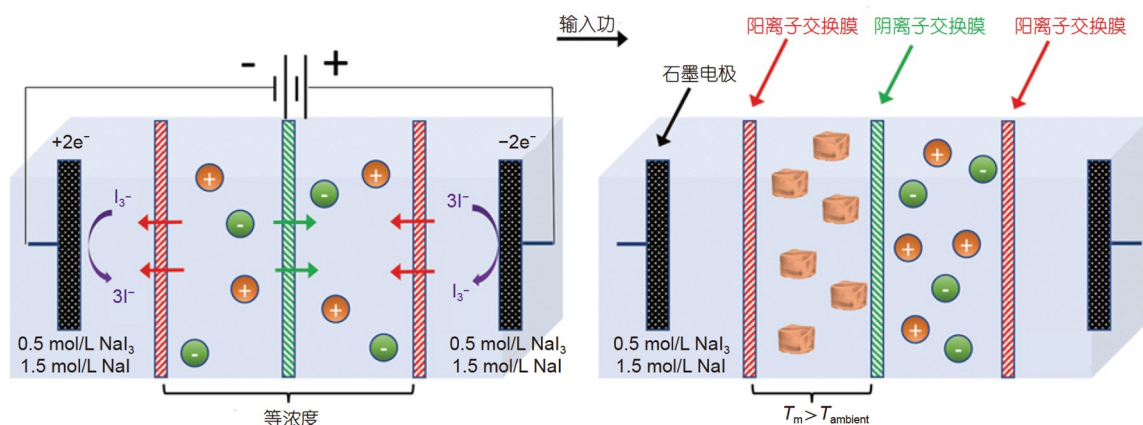


图3 离子热循环分离过程的电渗析电池及工作过程示意图^[18]. Copyright © 2022 The Authors, some rights reserved; exclusive licensee American Association for the Advancement of Science

Figure 3 Electrodialysis battery and working process diagram of ionocaloric refrigeration cycle separation process^[18]. Copyright © 2022 The Authors, some rights reserved; exclusive licensee American Association for the Advancement of Science

追求的目标. 离子热循环作为一种新型的制冷手段, 在制冷特性和能源效率方面都表现出良好的性能, 具有未来发展的巨大潜力. 然而, 作为未来将投入实际应用的制冷技术, 离子热循环制冷本身也存在需要突破的局限.

离子热循环制冷的局限性集中体现在体系的冷却功率较低, 仅有60 W/kg, 而这一数值在其他热效应制冷手段中可高达几百甚至几千, 如电热效应制冷可达2800 W/kg^[33], 弹性热效应制冷可达800 W/kg^[34]. 溶剂与盐的混合速度慢是导致其冷却效率低的主要原因.

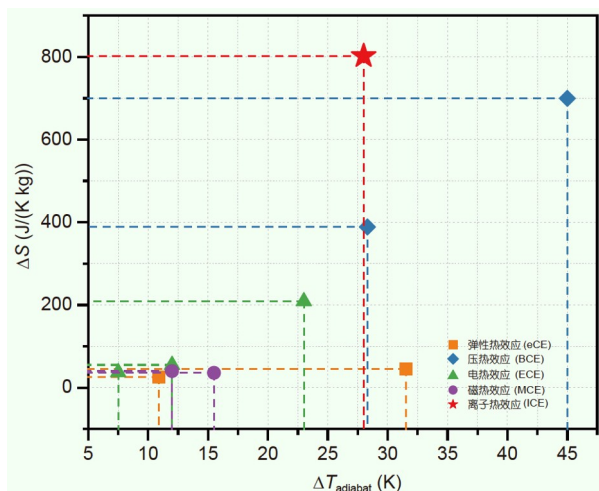


图4 离子热效应^[18]的等温熵变(ΔS)和最大绝热温度变化($\Delta T_{\text{adiabat}}$)与eCE^[24,25]、BCE^[15,23]、ECE^[26-28]、MCE^[29,30]的比较

Figure 4 Comparison of the maximum entropy change (ΔS) and adiabatic temperature change ($\Delta T_{\text{adiabat}}$) of ionocaloric effect^[18] with elastocaloric effect (eCE)^[24,25], barocaloric effect (BCE)^[15,23], electrocaloric effect (ECE)^[26-28], and magnetocaloric effect (MCE)^[29,30]

离子热循环需要实现盐与溶剂混合-分离的往复过程, 但其中熔化、结晶以及盐与溶剂的混合均需要时间, 在没有外力的情况下, 这一循环过程可能需要几分钟到几小时不等. 这就使得体系虽然具备高的能量效率, 但短时间内的冷却功率却受到限制. 因此, 如何在保证高效及原有制冷性能的前提下, 进一步提高体系的制冷功率, 是离子热效应及其循环制冷未来发展面临的重大挑战之一.

对此, 我们提供了几种改进的方法(图5). 一方面, 可以选用新的溶剂-盐体系改善性能. 理想的离子热材料通常具备以下特点: (1) 熔点高于环境温度^[35]; (2) 熔化潜热(ΔH_{fus})大; (3) 凝固点下降常数(k_f)高; (4) 介电常数大, 具有较高介电常数的材料往往表现出较高的盐溶解度; (5) 对全球变暖效应影响小, 甚至没有.

离子的加入改变了离子热材料的原子间相互作用力, 导致相变所需的能量发生变化, 宏观上即表现为物质的熔点变化. 因此, 纯物质的熔点决定了热力学循环的最高工作温度, 故只考虑熔点在室温以上的材料. 热力学循环的最低工作温度取决于给定溶剂-盐组合所能提供的最大绝热温度变化或可实现的熔点下降. 最大绝热温度变化和离子热材料的熔化潜热与比热之比成正比, 即

$$\Delta T_{\text{max}} \approx \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{C_p}. \quad (1)$$

而熔点下降与离子热材料的凝固点下降常数及所用盐的量有关^[18]:

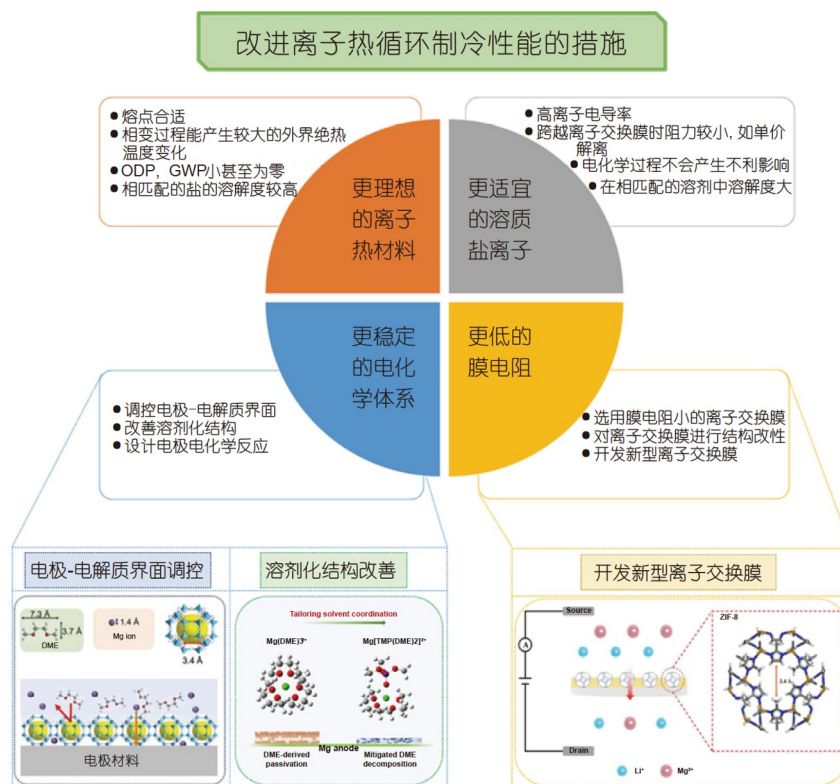


图5 改进离子热循环制冷性能的措施^[36,38,39]. Copyright © 2021 Wiley-VCH GmbH; Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH; Copyright © 2022 Elsevier

Figure 5 Strategies to improve the performance of ionocaloric refrigeration cycle^[36,38,39]. Copyright © 2021 Wiley-VCH GmbH; Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH; Copyright © 2022 Elsevier

$$\Delta T_D = -ik_f[m], \quad (2)$$

$$k_f = \frac{RMT_{m0}^2}{\Delta H_{fus}}, \quad (3)$$

其中, i 为范特霍夫因子, 是与盐解离产生的实际微粒数有关的数值, k_f 为凝固点下降常数, $[m]$ 为给定溶剂-盐体系中盐的摩尔质量浓度, R 为理想气体常数, M 为离子热材料的质量, T_{m0} 为纯物质的熔点。

由此表明, 具有高熔化潜热的材料将带来更大的绝热温度变化, 具有高凝固点下降常数的材料也可实现仅需少量盐便产生较大温度变化的效果。而对于不具备较高凝固点下降常数的材料, 则需要更高的盐浓度来达到更低的熔点, 因此, 高盐溶解度也是理想离子热材料可能具备的特点之一。总而言之, 纯物质的熔点高于室温是理想离子热材料的前提, 高的熔化潜热和凝固点下降常数则是决定离子热材料能够产生较大绝热温度变化的关键, 甚至是影响离子热循环制冷性能的关键。

EC 由于兼具电解过程中循环性能好和符合以上综

合指标的特点(熔点为35~38℃, 熔化潜热为155 J/g, 凝固点下降常数为5.09)被选用, 除此之外, 苯酚(熔点为43℃, 熔化潜热为127 J/g, 凝固点下降常数为6.44)、十六醇(熔点为50℃, 熔化潜热为238 J/g, 凝固点下降常数为3.63)等其他符合上述条件的材料也可考虑作为新型离子热材料来探索。

基于上述讨论, 不止离子热材料的选择会影响整个体系的性能, 与离子热材料相匹配的盐离子的筛选也是需要考虑的重要因素。Lilley和Prasher^[18]的研究中选择电渗析分离技术来驱动热力学循环中的分离过程, 这就意味着其中的离子需要具备高电导率、单价解离(考虑到多价离子可能在跨越选择性透过膜时阻力较大)的特性, 同时需要考虑离子是否参与电极反应、是否在循环过程中消耗以及电化学反应的过程是否产生不利影响等问题。前述的分析也提到, 为解决离子热材料本身凝固点下降常数不高而带来的温度变化小的问题, 盐离子也应具备在相匹配的离子热材料中尽可能大的溶解度。以EC溶剂为例, NaBr在EC中的溶解度仅

为NaI的1%,因此不适宜作为相匹配的盐离子应用;而在EC中溶解度较大的 ZnCl_2 虽然满足了溶解度这一点要求,但 Cl^- 的存在有氧化为有毒氯气的风险,也不建议使用.此外,除了NaI, KI也兼具高溶解度以及高电导率的特点,较符合上述条件,因此也可以考虑作为与EC相匹配的盐离子进行探究.

综上所述,对于盐离子的选择应考虑如下几点:(1)具备高离子电导率;(2)解离出的离子透过离子交换膜的阻力较小;(3)离子在循环过程中不会对体系产生明显负面影响,如产生有害电化产物、引起体系较大温度波动等;(4)在溶剂中溶解度大,具备提供较大温度变化的潜力等.

总而言之,确保离子热材料与盐离子能够有效匹配,并在热力学循环过程中尽可能提供较大的温度变化以及熵变化,从而提高离子热循环的制冷性能,是筛选行之有效的新体系的中心主旨.除此之外,考虑到电渗析过程涉及到电化学方面的应用,工作物质的电化学性能也是需要着重考虑的因素.文中之所以选用EC作为溶剂,也有出于EC是电化学体系中常见的电解液溶剂的原因,因此结合电极/电解液界面调控^[36,37]、溶剂化结构改善^[38]等方面筛选溶剂/离子,进而提高电渗析脱盐步骤的电池寿命与效率,也是筛选可用体系的一种思路,是从电渗析这一分离技术出发来改善离子热循环整体性能与循环寿命的关键.

另一方面,降低离子分离过程中的膜电阻也是改善离子热制冷功率的重要途径.高的膜电阻会阻碍离子的传输过程,进而降低制冷功率.选用FujiFilm AEM Type 1和Nafion 212分别作为阴阳离子交换膜用于电渗析分离盐离子,但这两种膜在有机溶剂(EC)中的电阻很大,限制了离子的运动.因此,通过选用膜阻小的离子交换膜、进行离子交换膜结构改性或开发新型离子交换膜^[39]等手段,降低离子穿越膜的过程产生的电阻,

也可以有效提高体系的制冷性能.同时,开发便于多价离子通过的离子交换膜,也将打开多价离子应用于离子热效应的市场,进而为离子热循环溶质-溶剂体系提供更多选择.

总而言之,制冷功率低是目前阻碍离子热效应进一步发展应用的主要障碍之一,通过不同的方法在原有制冷性能的基础上进一步改善其制冷功率,是未来科研工作者们研究的重要方向.同时,由于整个循环过程中涉及绝热的环境,需要研究学者更加严谨、规范地操作,从而获得最为有效、准确的结果.

3 总结

在世界亟需一种环保、安全、高效的新型制冷技术来替代现有蒸气压缩制冷技术的大背景下,离子热效应作为一种新型的热效应应用于制冷,无疑为解决传统热效应制冷技术存在的问题带来了新思路.

在现有的研究下,四大热效应制冷技术普遍存在外加应力场强大、能源效率低的问题.而离子热效应从原理上解决了这一问题,体系外加电场可低至0.22 V,绝热温度变化最高可达28 K,相对于卡诺循环的性能系数约为30%.在制冷特性及能量利用效率上,离子热制冷展现了巨大的发展潜力,为热效应制冷开辟了新领域,可以预见以离子热效应为基础的制冷技术在未来的发展过程中充满了机遇.

不过,从实际应用角度考虑,离子热效应及其热力学循环仍存在制冷功率低、离子混合速度慢的问题,这些挑战限制了这一新技术的发展.因此,在现有性能的基础上,进一步改善离子热效应制冷本身存在的问题,使其成为一种成熟、高效、安全、环保的制冷技术,是科研工作者未来研究的重要方向.更多地从本质上解决离子热效应制冷的关键问题并应用于实际,也是当前乃至今后一段时间里值得不懈努力的科学目标.

参考文献

- McLinden M O, Seeton C J, Pearson A. New refrigerants and system configurations for vapor-compression refrigeration. *Science*, 2020, 370: 791–796
- Choi S, Han U, Cho H, et al. Review: Recent advances in household refrigerator cycle technologies. *Appl Therm Eng*, 2018, 132: 560–574
- Hawken P. Drawdown: The most comprehensive plan ever proposed to reverse global warming. New York: Penguin Publishing Group, 2017, 93: 76
- Protocol M. Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. Washington, DC: US Government Printing Office, 1987, 26: 128–136
- Heath E A. Amendment to the montreal protocol on substances that deplete the ozone layer (Kigali Amendment). *Int leg Mater*, 2017, 56: 193–205
- Fatih B. The future of cooling: Opportunities for energy-efficient air conditioning. Technical Report, International Energy Agency (IEA). 2018
- Sicard A J, Baker R T. Fluorocarbon refrigerants and their syntheses: Past to present. *Chem Rev*, 2020, 120: 9164–9303

- 8 Gil B, Kasperski J. Efficiency evaluation of the ejector cooling cycle using a new generation of HFO/HCFO refrigerant as a R134a replacement. *Energies*, 2018, 11: 2136
- 9 Wu D, Hu B, Wang R Z. Vapor compression heat pumps with pure Low-GWP refrigerants. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 138: 110571
- 10 Lloveras P, Tamarit J L. Advances and obstacles in pressure-driven solid-state cooling: A review of barocaloric materials. *MRS Energy Sustain*, 2021, 8: 3–15
- 11 Bruederlin F, Bumke L, Chluba C, et al. Elastocaloric cooling on the miniature scale: A review on materials and device engineering. *Energy Technol*, 2018, 6: 1588–1604
- 12 Greco A, Aprea C, Maiorino A, et al. A review of the state of the art of solid-state caloric cooling processes at room-temperature before 2019. *Int J Refrig*, 2019, 106: 66–88
- 13 Shi J, Han D, Li Z, et al. Electrocaloric cooling materials and devices for zero-global-warming-potential, high-efficiency refrigeration. *Joule*, 2019, 3: 1200–1225
- 14 Kamran M S, Ahmad H O, Wang H S. Review on the developments of active magnetic regenerator refrigerators—Evaluated by performance. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 133: 110247
- 15 Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals. *Nature*, 2019, 567: 506–510
- 16 Aprea C, Greco A, Maiorino A, et al. Solid-state refrigeration: A comparison of the energy performances of caloric materials operating in an active caloric regenerator. *Energy*, 2018, 165: 439–455
- 17 Aprea C, Greco A, Maiorino A, et al. The employment of caloric-effect materials for solid-state heat pumping. *Int J Refrig*, 2020, 109: 1–11
- 18 Lilley D, Prasher R. Ionocaloric refrigeration cycle. *Science*, 2022, 378: 1344–1348
- 19 Ožbolt M, Kitanovski A, Tušek J, et al. Electrocaloric refrigeration: Thermodynamics, state of the art and future perspectives. *Int J Refrig*, 2014, 40: 174–188
- 20 Greco A, Masselli C. Electrocaloric cooling: A review of the thermodynamic cycles, materials, models, and devices. *Magnetochemistry*, 2020, 6: 67
- 21 Qian J, Peng R, Shen Z, et al. Interfacial coupling boosts giant electrocaloric effects in relaxor polymer nanocomposites: *In situ* characterization and phase-field simulation. *Adv Mater*, 2018, 31: 1801949
- 22 Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 980–1009
- 23 Lin J, Tong P, Zhang K, et al. Colossal and reversible barocaloric effect in liquid-solid-transition materials *n*-alkanes. *Nat Commun*, 2022, 13: 596
- 24 Cong D, Xiong W, Planes A, et al. Colossal elastocaloric effect in ferroelastic Ni-Mn-Ti alloys. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 255703
- 25 Shen Y, Sun W, Wei Z Y, et al. Orientation dependent elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-Sn alloys. *Scripta Mater*, 2019, 163: 14–18
- 26 Neese B, Chu B, Lu S G, et al. Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*, 2008, 321: 821–823
- 27 Qian X, Han D, Zheng L, et al. High-entropy polymer produces a giant electrocaloric effect at low fields. *Nature*, 2021, 600: 664–669
- 28 Zhang G, Zhang X, Yang T, et al. Colossal room-temperature electrocaloric effect in ferroelectric polymer nanocomposites using nanostructured barium strontium titanates. *ACS Nano*, 2015, 9: 7164–7174
- 29 Castro P B, Terashima K, Yamamoto T D, et al. Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB₂ near the hydrogen liquefaction temperature. *NPG Asia Mater*, 2020, 12: 35
- 30 Das M, Roy S, Khan N, et al. Giant magnetocaloric effect in an exchange-frustrated GdCrTiO₃ antiferromagnet. *Phys Rev B*, 2018, 98: 104420
- 31 Meng Y, Zhang Z, Wu H, et al. A cascade electrocaloric cooling device for large temperature lift. *Nat Energy*, 2020, 5: 996–1002
- 32 Masche M, Liang J, Engelbrecht K, et al. Performance assessment of a rotary active magnetic regenerator prototype using gadolinium. *Appl Therm Eng*, 2021, 204: 117947
- 33 Ma R, Zhang Z, Tong K, et al. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. *Science*, 2017, 357: 1130–1134
- 34 Tušek J, Engelbrecht K, Eriksen D, et al. A regenerative elastocaloric heat pump. *Nat Energy*, 2016, 1: 16134
- 35 Wu S, Li T. Taking control of salts. *Nat Energy*, 2023, 8: 226–227
- 36 Zhang Y, Li J, Zhao W, et al. Defect-free metal-organic framework membrane for precise ion/solvent separation toward highly stable magnesium metal anode. *Adv Mater*, 2021, 34: 2108114
- 37 Liu Y, Zhao W, Pan Z, et al. Interfacial engineering of magnesiophilic coordination layer stabilizes Mg metal anode. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202302617
- 38 Zhao W, Pan Z, Zhang Y, et al. Tailoring coordination in conventional ether-based electrolytes for reversible magnesium-metal anodes. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202205187
- 39 Qi C, Li J, Shi Y, et al. ZIF-8 penetrating composite membrane for ion sieving. *J Solid State Chem*, 2022, 313: 123281

Summary for “离子热循环: 高效制冷技术的新突破”

Ionocaloric refrigeration cycle: A new breakthrough in efficient refrigeration technology

Xin Zhang¹, Xiaoli Zhao² & Xiaowei Yang^{1*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

² School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

* Corresponding author, E-mail: yangxw@sjtu.edu.cn

Developing safe, efficient and environmentally friendly refrigerants or refrigeration technology is of great importance for mitigating global warming. Among the various refrigeration methods, caloric effect refrigeration technology, which is based on caloric effect, is considered one of the most promising. However, high external field strength, small adiabatic temperature changes, and low efficiency have limited these techniques. Recently, a new refrigeration technology based on the ionocaloric effect, showing low applied field strength and high energy efficiency, has broken the bottleneck of current caloric effect refrigeration. The associated research is proposed by Lilley and Prasher, and published in the *Science*. Hence, this article summarizes the principle behind ionocaloric effect and ionocaloric refrigeration cycle based on their earlier research, delves into the potential scientific challenges related to the ionocaloric refrigeration cycle, and provides potential solutions for these issues.

The principle of the ionocaloric effect is that a substance might undergo a phase transition in response to variations in the species or concentration of surrounding ions. Temperature change is achieved through heat exchange, which is the result of the enthalpy of fusion being absorbed or released during the phase transition. This process is similar to how salt is used to melt snow and ice in daily life. Based on this principle, Lilley and Prasher established a matching thermodynamic cycle using EC and NaI as the working ingredients. In this cycle, the ion separation step is the decisive factor for the cycle efficiency. Thus, electrodialysis, a low energy consuming and high efficiency separation technology, was utilized for ion separation, and continuous cooling was successfully achieved. The calculated isothermal specific entropy change reaches up to 802.08 J/(kg K), and the adiabatic temperature change reaches up to 28 K. Remarkably, the ionocaloric refrigeration cycle is achievable with an only 0.22 V applied field. These results outperform the majority of current caloric effect refrigeration systems.

Despite its excellent energy efficiency, currently the ionocaloric refrigeration cycle still faces limitation of low cooling power. This is because the ionocaloric refrigeration cycle is a cyclic process involving mixing and separating of ionocaloric material (also called solvent in this article) and ions (also called salt), which requires minutes to hours for the ionocaloric material to melt, crystallize, and mix with salt. In this respect, we propose improvement measures from the standpoints of material characteristics, electrochemical system architecture, and membrane separation. Firstly, new solvent-salt systems can be developed to enhance the cycle performance. Herein, we have provided a series of selection criteria for ionocaloric material and salt. For instance, significant enthalpy of fusion, cryoscopic constant, and dielectric constant are typical features of ionocaloric materials, whereas strong conductivity, high solubility in ionocaloric materials, and monovalent dissociation are typically required of the corresponding salts. Secondly, designing an electrodialysis cell in conjunction with electrode/electrolyte interface modulation and electrochemical reactions is also a viable strategy to extend the electrodialysis cell's life and elevate efficiency of separation. Lastly, lowering membrane resistance promotes the ion transport and separation and thus is another potential way to boost the cooling capacity of the ionocaloric refrigeration cycle. Specifically, modulating the ion exchange membrane's structure and developing new types of ion exchange membrane would have hopeful prospects in diminishing membrane resistance. We expect that these three measures would point out the further direction to achieve high cooling power in ionocaloric refrigeration cycle.

In summary, given the existing performance, it is critical that scientists keep working to enhance the ionocaloric refrigeration cycle in order to create a smart, safe, secure, and environmentally conscious refrigeration system.

refrigeration technology, ionocaloric refrigeration cycle, refrigeration performance, energy efficiency, electro-chemistry

doi: [10.1360/TB-2023-1025](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1025)