

## 激光与光电子学进展

## 弹热制冷的研究进展

冯丹洋<sup>1,2,3</sup>, 肖熠程<sup>1,2,3</sup>, 刘遵峰<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>南开大学药物化学生物学国家重点实验室, 天津 300071;<sup>2</sup>南开大学化学学院高分子化学研究所, 天津 300071;<sup>3</sup>南开大学功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071

**摘要** 弹热制冷是一种新型制冷技术,具有解决目前传统制冷剂制冷和蒸汽压缩制冷技术所存在的大部分问题的巨大应用潜力,被认为是最具发展前景的制冷技术之一。它具有环保、高效、节能的优点,在成本、制冷量和效率及可行性等方面具有可观的优势。但弹热器件在形变过程中占用空间大、材料使用寿命低,在实际应用中仍然需要不断改进,因此,实现更加高效环保的固态制冷技术依旧是一个巨大的挑战。本综述归纳整理了弹热材料的原理、种类和器件设计。首先介绍弹热效应的基本原理和表征方法;其次,归纳以镍钛基、铜基、铁基、铁磁体形状记忆合金以及弹性聚合物作为弹热材料实现固态制冷的研究进展和需要解决的问题;最后,对目前研制出的弹热制冷装置进行了归纳分析和讨论。

**关键词** 材料; 聚合物; 弹热效应; 固态制冷; 形状记忆合金

中图分类号 O551

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230910

## Recent Developments in Elastocaloric Cooling

Feng Danyang<sup>1,2,3</sup>, Xiao Yicheng<sup>1,2,3</sup>, Liu Zunfeng<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, Nankai University, Tianjin 300071, China;<sup>2</sup>Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;<sup>3</sup>Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Nankai University, Tianjin, 300071, China

**Abstract** Elastocaloric cooling is a novel refrigeration technology that has remarkable potential in solving of the problems related to current refrigerants and vapor compression refrigeration. This technology has the advantages of environmentally friendly, high efficiency, and energy saving. In addition, elastocaloric cooling ensures optimal costs and better cooling capacity and feasibility. However, the materials used to realize elastocaloric cooling suffer from problems such as large space requirement and low cycle life. Hence, realizing highly efficient and environment-friendly solid-state refrigeration remains a substantial challenge. This study summarizes the principles, types, and device designs related to these cooling materials. First, the basic mechanism and the methods used for the characterization of the elastocaloric effect are introduced. Second, the research progress and problems related to the use of NiTi-based, Cu-based, and Fe-based ferromagnetic shape memory alloys and elastic polymers to realize solid-state cooling are summarized. Finally, the elastocaloric refrigeration devices developed thus far are summarized and discussed herein.

**Key words** materials; polymers; elastocaloric cooling effect; solid-state cooling; shape memory alloy

## 1 引言

制冷技术在现代社会中不可或缺,如食品冷藏保鲜、机械设备冷却等,从日常生活到高端技术研究无处不在。然而,不论是使用制冷剂,如 chloro-fluoro-carbons (CFCs)、freon、hydrofluorocarbons (HFCs),还

是蒸汽压缩制冷技术,均会产生全球性的环境问题,加剧臭氧层的破坏和全球变暖的危机。在蒸气压缩制冷设备中使用的氟氢烃制冷剂具有较大的温室效应潜能(GWP),GWP在1000以上,并且在发电驱动的过程中,化石能源的燃烧也会间接增加碳排放量<sup>[1]</sup>。目前已报道的蒸汽压缩制冷技术的制冷性能系数(COP)

收稿日期: 2023-03-21; 修回日期: 2023-05-17; 录用日期: 2023-05-18; 网络首发日期: 2023-05-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFE0119600, 2022YFB3807103)、国家自然科学基金资助项目(52090034, 52225306, 51973093, 51773094)

通信作者: liuzunfeng@nankai.edu.cn

范围一般为 2~5,仍不能完全满足社会日益增长的对制冷设备高效节能的要求<sup>[2]</sup>,因此越来越多的学者致力于研究新一代的非蒸汽压缩制冷技术,以突破目前传统制冷技术的困境。在此背景下,研发零 GWP 工质、高制冷性能系数新型固态制冷技术成为世界经济体的重要研究方向。

固态制冷技术是指在外场(如电、磁、力场)的作用下,固体材料与外界发生热交换,通过控制外场的变化频率实现固体材料制冷的效果。在整个制冷过程中,工质处于固态,无碳排放,并且理论制冷效率可达卡诺效率的 70%<sup>[3]</sup>。按照原理,固态制冷技术分为电卡效应制冷、磁卡效应制冷、压卡效应制冷、弹热效应制冷<sup>[4-6]</sup>。电卡效应制冷是处于电场的作用下极性材料内部的极化状态产生变化进而发生吸放热的技术。整个过程利用电能直接驱动,避免了二次能量转化,能量可逆性达到 90% 以上,驱动电场能量的重复利用率达到 80% 以上<sup>[7]</sup>,目前一些已经报道的电卡制冷设备的制冷功率达到 2.8 W/g, COP 可达到 14<sup>[8-9]</sup>。制冷设备轻便、噪声低,理论制冷功率密度较高。该技术的研究尚处在发展的初期,研发具有大电卡效应和优异耐击穿性能的材料是目前急需解决的问题,并且材料集成工艺尚不成熟,制冷设备的传热效率和制冷功率密度不高,这些都是该领域未来发展的研究重点<sup>[10]</sup>。磁卡效应制冷技术是在磁场作用下使得材料磁化后产生温变效应的技术,相对于传统的蒸汽压缩制冷系统,磁致冷系统可以降低 20%~30% 的能耗<sup>[11]</sup>。早在 1976 年,布朗就研制出了第一台室温磁致冷设备。近 40 年来,该技术发展迅速,目前的磁卡制冷设备的制冷功率可以达到 2 W/g, COP 可以达到 25<sup>[11-13]</sup>。但是该技术仍然存在需要解决的问题,如换热系统效率低、磁致冷模块体积较大,并且在 2T 以下的永磁场下单位质量的磁工质的有效磁热效应不高,单个工质组分的绝热温变较低等,限制了磁卡制冷技术的发展应用<sup>[14-15]</sup>。具有压卡效应的材料在受到巨大的静压力时会产生温变效应,目前广泛使用的塑晶体系的材料具有等温熵大(大于  $600 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、驱动压力小(几十 MPa)等优点,目前报道的压卡制冷设备的 COP 可以达到 9<sup>[16]</sup>,但其本身存在导热系数低的问题需要克服,相对于压卡制冷材料的快速发展,压卡制冷设备的研制稍显落后,材料的综合性能尚未满足制冷设备的要求,并且还需要解决力-热有效耦合的核心问题从而提高制冷效率和连续性。弹热效应制冷技术是一种由应力驱动弹热材料产生相变进而产生制冷效果的固态制冷技术,英国研究学者在 2004 年提出了该制冷技术的基本概念,2014 年美国能源部发布了 17 种具有良好开发前景的无压缩制冷技术,弹热制冷被评为最具节能潜力的制冷技术<sup>[17]</sup>。从应用的角度来看,弹热材料是开发高效环保制冷技术的良好候选材料<sup>[18]</sup>。弹热效应最早发现于天然橡胶, Gough-Joule 效应解释了其基本原理<sup>[19]</sup>。之后

在形状记忆合金中也发现了巨大的弹热效应,伴随一阶马氏体相变的巨大潜热使其具有优异的冷却性能。弹热材料具有合成简单、延展性好、成本低廉等优良的性能,马里兰大学和西北太平洋国家实验室研制的弹热制冷设备比现有蒸汽压缩制冷设备效率提高 175%<sup>[20]</sup>。目前已经报道的弹热制冷设备的制冷功率可以达到 20.9 W/g, COP 可以达到 20<sup>[21]</sup>。但传统的弹热材料仍然存在一些缺点,例如使用寿命低、相变滞后导致能量损耗大,并且形状记忆合金材料的响应频率较低,一般为 10 Hz 左右,限制了其实际制冷性能和适用性<sup>[22]</sup>。因此,研制制冷效率高、使用寿命长且响应频率快速的弹热材料很重要。

## 2 原理和热力学基础

### 2.1 形状记忆合金的弹热效应原理

形状记忆合金(SMA)的弹热效应在 1980 年被首次发现,Rodriguez 等<sup>[23]</sup>在研究马氏体相变时,偶然发现 Cu-Al-Ni 记忆合金中有显著的弹热效应。2004 年,Quarini 等<sup>[24]</sup>发现 NiTi 合金中存在巨大的弹热效应,合金在可逆拉伸回缩的过程中分别产生了 16 K 和 -14 K 的巨大温度变化,并由此提出了固态制冷的概念,此后基于形状记忆合金的固态制冷技术开始发展。形状记忆合金的弹热效应来源于可逆的形变循环过程中马氏体和奥氏体相变时潜热的释放和吸收。图 1 显示了 NiTi 合金在布雷顿循环中的弹热效应,包括 4 个状态:

- 1) 对合金快速施加应力作用,使其发生绝热相变(通常应变速率达到  $0.2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[25-26]</sup>,内部结构由高对称立方晶格的奥氏体转变为低对称单斜晶格的马氏体,且材料的温度上升;
- 2) 合金在恒定应力作用下保持不变,与此同时材料向周围释放热量,温度逐渐回到室温;
- 3) 快速除去原先施加的应力,使材料再次发生绝

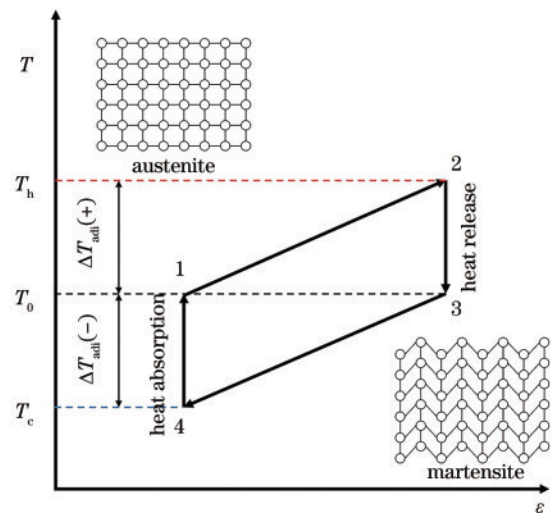


图 1 形状记忆合金的温变原理

Fig. 1 Schematic diagram of the elastocaloric effect of a shape memory alloy

热相变,内部结构由马氏体再转变为奥氏体,同时材料的温度下降;

4)冷却后的合金从环境中吸收热量恢复至室温,此时一个完整的固态弹热循环就完成了,利用这一步就可以实现固态制冷。

### 2.2 聚合物的弹热效应原理

聚合物的弹热效应最早发现于1805年,由英国自然哲学家Gough等<sup>[27]</sup>在天然橡胶内发现。在1859年,Joule<sup>[28]</sup>使用弹性更好的硫化橡胶进行弹热性的研究,证实了Gough的理论,这个效应即为人们熟知的

Gough-Joule效应。

以橡胶为代表的聚合物的弹性又被称为热弹性,即熵弹性<sup>[19]</sup>,如图2所示,与材料本身的宏观形变程度和微观结构的排列规整度有关,施加的形变通过材料内部的晶体与晶体或者有序与无序结构之间的转变来改变材料的结构熵。在绝热过程中:施加应力作用时,增加微观结构有序性的形变会导致结构熵减少,材料的温度就会上升;释放应力作用时,材料的微观结构会变得无序,材料的温度也会随之降低,并且该过程对弹性材料来说是可逆的。

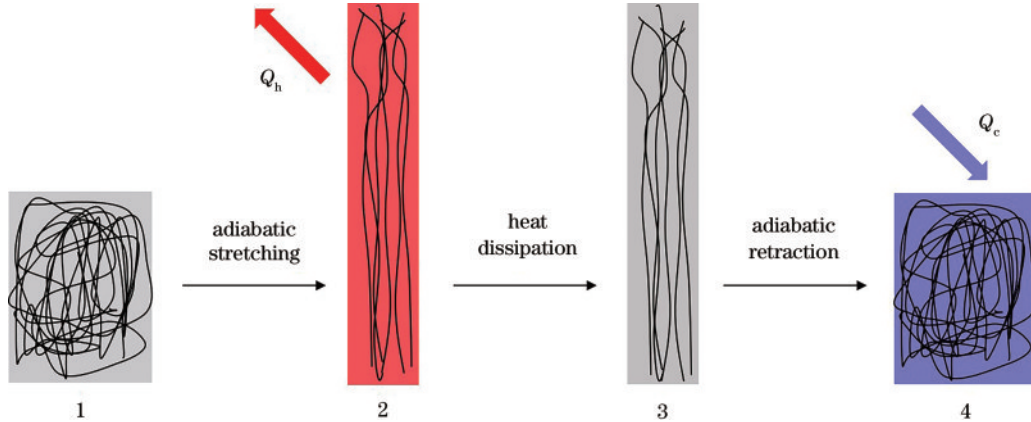


图2 聚合物弹性体温变的机理

Fig. 2 Schematic of the elastocaloric effect of the elastic polymer

Guyomar等<sup>[29]</sup>通过建立模型和理论分析,确定了弹性材料在应力作用下的温度变化的微分方程。在材料 and 环境的换热是由对流和辐射完成的假设下,橡胶与环境温度热交换与形变量满足下列公式:

$$h \cdot \Lambda \cdot (T_{\text{ext}} - T) = -\gamma \cdot T \cdot \frac{dl}{dt} + c \cdot \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

式中: $h$ 是热系数; $\Lambda$ 是表面积; $T_{\text{ext}}$ 是环境温度; $T$ 是当前橡胶的温度; $l$ 是样条长度; $\gamma$ 是根据分析模型确立的弹热常数。

$$\gamma = c \cdot \frac{(T_f - T_0)}{(l_f - l_0) \cdot T_0} = c \cdot \frac{\Delta T}{T_0 \cdot \Delta l}, \quad (2)$$

式中: $T_0$ 和 $l_0$ 分别为初始状态的温度和长度; $l_f$ 为样条的拉伸长度; $T_f$ 为形变时产生的温度; $c$ 是热容。

最后他们归纳出橡胶材料的制冷能力( $R_c$ )与形变量的关系:

$$R_c = \gamma \cdot \frac{\Delta l^2}{c} \cdot T_0. \quad (3)$$

### 2.3 弹热效应的表征

当弹热材料受到单轴方向上的应力作用时,在绝热条件下会发生温度的变化,即 $\Delta T_{\text{adi}}$ ,或在等温条件下发生熵的变化,即 $\Delta S$ ,通过表征这两种参数的变化来研究材料的弹热效应。 $\Delta T_{\text{adi}}$ 一般使用直接法测量,通过红外相机或者在样品上连接热电偶进行测量。但在使用接触式热电偶测量温度变化时可能会影响到实验的热边界条件,所以使用红外相机进行非接触式的

测温更加准确。

Cazorla<sup>[30]</sup>详细推导了弹热材料的绝热温变 $\Delta T_{\text{adi}}$ 与等温熵变 $\Delta S$ 之间的关系:

$$\Delta T_{\text{adi}} \approx -\frac{T}{C} \cdot \Delta S, \quad (4)$$

式中: $T$ 为环境温度; $C$ 为材料在受到恒定应力作用下的比热容(实际计算中可以近似使用等静压下的比热容 $C_p$ , $P$ 代表等静压力作用)。式(4)表明等温熵减会导致升温,与之相反,等温熵增则会导致降温,符合材料在应力加载和释放过程中的温度变化情况。

当相变呈现的弹热效应为一阶类型时,可以用克劳修斯-克拉珀龙方程表示等温熵变:

$$\Delta S_{\text{iso}(\sigma \rightarrow 0)} = -\Delta \epsilon \cdot \frac{d\sigma}{dT}, \quad (5)$$

式中: $\Delta \epsilon$ 代表形变量; $\sigma$ 代表单轴应力; $T$ 是实验温度; $\frac{d\sigma}{dT}$ 是马氏体相变临界应力与实验温度的关系,目前形状记忆合金马氏体相变的 $\Delta S$ 一般通过准直接或间接的方法测得。马氏体相变属于一级相变<sup>[4]</sup>,使用准直接法通过差示扫描量热法(DSC)可以测得相变过程的潜热( $Q$ ),代入式(6)即可得到 $\Delta S$ :

$$\Delta S \approx \frac{Q}{T_0}, \quad (6)$$

$$T_0 = \frac{(M_s + A_f)}{2}, \quad (7)$$

式中:  $M_s$  是马氏体相变开始的温度;  $A_f$  是奥氏体相变结束的温度。再将计算得到的  $\Delta S$  代入克劳修斯-克拉珀龙方程即可得到弹热材料的绝热温变。不过碍于设备的问题, 该方法一般适用于静压力作用的环境中, 直接在拉伸应力作用下利用 DSC 测量材料潜热的方法很少, 所以目前应用最广泛的是间接测量的方法, 先测得样品的应力应变曲线或在一定载荷下的应变温度曲线, 再利用克劳修斯-克拉珀龙方程计算。

衡量形状记忆合金的固态弹热制冷性能的另一项重要的参数是制冷性能系数:

$$C_{\text{COP, mat}} = \frac{Q}{W}, \quad (8)$$

式中:  $Q$  代表循环过程中的制冷量, 即吸收的热量;  $W$  为循环过程中的输入功; COP 代表 coefficient of performance, mat 代表材料的性质。由此可以看出,  $C_{\text{COP, mat}}$  的值越大, 材料的制冷性能越优异。但需要注意的是, 式(8)只考虑了材料本身的性质, 如果需要计算整个装置的制冷性能系数, 还需要另外考虑导热介质、循环频率等诸多因素。

### 3 弹热材料

#### 3.1 SMA 合金弹热材料

形状记忆合金具有许多独特的性质, 例如伪弹性、超弹性和形状记忆效应<sup>[31-32]</sup>。自从形状记忆合金被研发出来之后, 这种具有奇特性质的材料主要应用在生物医药、航天航空等领域<sup>[33]</sup>。随着人们发现其内部存在巨大的弹热效应, 将形状记忆合金应用于固态弹热制冷技术便成为重点研究方向。

##### 3.1.1 镍钛基形状记忆合金弹热材料

二元镍钛合金最初于 1959 年被美国海军军工实验室发现<sup>[34-35]</sup>, 这种合金具有优异的超弹性、抗腐蚀性、生物相容性、形状记忆效应, 立即引起了广泛的关注, 在航空业、医疗业、建筑业等领域有着丰富的应用, 相比其他领域的应用研究, 镍钛形状记忆合金的弹热效应在近几年才得到广泛的关注。2004 年, NiTi 合金内存在的巨大的弹热效应首次被 Quarini 等<sup>[24]</sup>发现, 绝热温变达到  $-14 \text{ K}$ ,  $C_{\text{COP, mat}}$  为 12.6, 此后基于 NiTi 的固态制冷技术开始展露其巨大潜力。Ossmer 等<sup>[26]</sup>对片状 NiTi 合金进行拉伸处理, 发现合金片在 500 MPa 的作用下最大能够产生  $-16 \text{ K}$  左右的降温效果。Cui 等<sup>[36]</sup>发现 NiTi 合金丝在 600 MPa 的拉伸应力作用下能够产生  $-17 \text{ K}$  的绝热降温。Tušek 等<sup>[37]</sup>在不同温度下对 NiTi 合金丝进行拉伸/释放操作, 发现最大可以产生  $-21 \text{ K}$  的降温变化(如图 3 所示)。Schmidt 等<sup>[38]</sup>将 NiTi 合金制备成带状结构并对其进行拉伸, 利用红外相机进行温度检测, 发现 NiTi 合金带能够产生  $-15 \text{ K}$  左右的降温。Wang 等<sup>[39]</sup>则采用了一种独特的加捻驱动的技术, 将 4 根 NiTi 合金丝放在一起加捻, 解捻之后最大可以产生  $-20.8 \text{ K}$  的制冷温度, 整体的

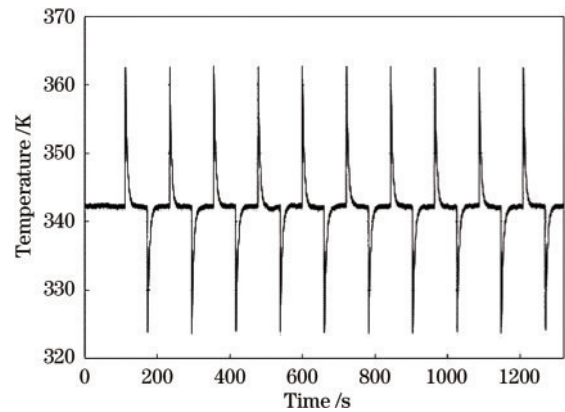


图 3 NiTi 合金丝在负载和卸载过程中的温度变化情况  
Fig. 3 The temperature change of NiTi wires during loading and unloading

平均降温幅度也达到了  $-18 \text{ K}$ , 独特的加捻驱动的方式为固态弹热制冷提供一种新的应用思路。同时, 他们还在合金丝的表面均匀涂覆了温敏变色的涂料, 能够通过表面颜色的变化直观地接收到材料的变化状态, 为智能变色可穿戴器件的新设计提供了有效的帮助。

值得注意的是, 利用 NiTi 基合金可以很容易实现大幅度降温, 但是材料本身仍然存在使用寿命短、潜热小等缺陷, 可以通过适当的热处理或者添加组分来进一步改善合金的性能<sup>[40]</sup>。Chen 等<sup>[41-42]</sup>在 NiTi 基合金中添加了 Cu 和 Al 元素后, 获得了巨大的绝热降温 ( $-17 \text{ K}$ ), 并且 5000 次循环后性能仍旧保持稳定。Schmidt 等<sup>[38]</sup>在研究了 70 余种元素后, 将 Cu 和 V 元素掺杂到 NiTi 合金中, 在大约 550 MPa 的应力作用下产生了一  $8 \text{ K}$  的绝热温变。

NiTi 基记忆合金具有巨大的弹热效应, 并且能够产生可观的降温, 同时还具有耐腐蚀、易加工、弹性好等优异的性能, 是目前最具应用潜力的形状记忆合金。但其在实际应用中仍然存在着驱动力较大、使用寿命不足等问题, 需要研究者们着重解决。

##### 3.1.2 铜基形状记忆合金弹热材料

铜基形状记忆合金是最早也是种类最多的形状记忆合金, 由于其具有形状记忆性能优异、成本低廉等优点得到了广泛的研究。在 20 世纪 30 年代, 形状记忆效应的概念被提出之前, Greninger 等<sup>[43]</sup>就在 Cu-Sn 和 Cu-Zn 合金中发现了马氏体含量随着温度的上升而减少的变化。20 世纪 70 年代发现了 Cu-Au-Zn 合金在绝热载荷下的回火温度的变化, 1981 年报道了  $\beta$ -Cu-Al-Ni 单晶合金的热效应, 开辟了基于 Cu 基形状记忆合金热效应的研究领域<sup>[23, 44-47]</sup>。自 20 世纪 90 年代开始, 对 Cu 基记忆合金的相变热效应的研究逐渐展开, Bonnot 等<sup>[44, 46-49]</sup>通过理论计算评测了 Cu-Zn-Al 单晶合金在不同温度下的制冷性能, 相应的理论  $\Delta T_{\text{adi}}$  可达到  $-15 \text{ K}$ , 最大马氏体的  $\Delta S$  约为  $20 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 并且通

过施加很低的应力作用即可实现降温,如图 4 所示<sup>[46]</sup>。Mañosa 等<sup>[48]</sup>在非常宽的温度跨度(大约 130 K)内对多晶 Cu-Zn-Al 形状记忆合金进行弹热效应测试,绝热降温可达到 -6 K,制冷量高达 2300 J/kg。Cu-Al-Ni<sup>[44]</sup>和 Cu-Zn-Al<sup>[50-51]</sup>被认为是最有前途的铜基材料,它们表现出更高的潜热。

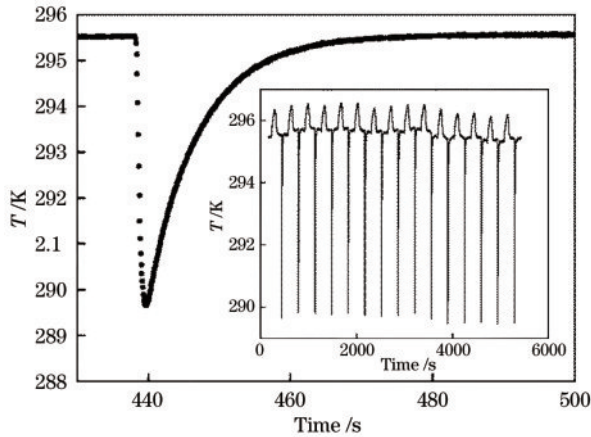


图 4 Cu 合金在快速卸载下的降温情况,内嵌的图为 Cu 合金在负载和卸载过程中的温度变化情况

Fig. 4 Temperature change of the sample as a function of time upon fast unloading, the inset shows the temperature changes of Cu alloy during loading and unloading processes

但是,多晶的 Cu 基记忆合金本身脆性较高,在反复拉伸循环中会产生晶界析出或偏析使得晶界催化,导致过早断裂,所以延长 Cu 基合金的使用寿命成为一项巨大的挑战。研究表明,单晶的 Cu 基记忆合金比多晶状态拥有更强的力学性能和制冷效应<sup>[44]</sup>。Xu 等<sup>[52]</sup>研究了定向凝固法制备的柱状晶 Cu-Al-Mn 记忆合金的弹热效应,降低了驱动合金所需的应力,可逆马氏体相变产生  $25 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  的熵变,绝热降温达到 -12~-13 K,并且在超过 100 K 的温度范围内均可测量到合金的弹热效应。Liu 等<sup>[53]</sup>和 Yuan 等<sup>[54-55]</sup>使用 Taylor-Ulitovsky 法制备了 Cu-Al-Mn 记忆合金微纤维,该合金具有竹节状晶粒结构,在 150 MPa 的低应力作用下能够产生 -3.9 K 的降温,并且经过多步冷拔后,合金能够具有更加稳定的循环温变性。

从成本、驱动应力、热传导等性能来看,Cu 基合金确实优于 NiTi 基合金<sup>[56]</sup>,但为了进一步提高 Cu 合金的弹热性能,还需要进一步改善其内部结构,提高制冷能力和使用寿命。因此,研究微结构提升合金的超弹性和热效应是提高 Cu 基合金性能的重要研究方向。

### 3.1.3 Fe 基形状记忆合金弹热材料

Fe 基记忆合金最初在 20 世纪 70 年代由 Wayman<sup>[57]</sup>在 Fe 基贵金属合金中发现,具有良好的可加工性能,并且成本相对更低,然而由于半弹热性或非弹热性的马氏体相变性能,该类合金的热效应不佳,绝热温变低,并且不具备理想的超弹性,限制了其在固态

制冷领域的发展应用。迄今为止,关于 Fe 基记忆合金弹热制冷的报道比较少,主要是 Fe-Rh 和 Fe-Pd 两种贵金属组成的形状记忆合金。1992 年, Nikitin 等<sup>[58]</sup>在 Fe-Rh 合金的应力引发的铁磁-反铁磁转化中首次检测到 -5.17 K 的绝热降温,在 529 MPa 的应力作用下材料的等温熵变达到  $13 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Annaorazov 等<sup>[59]</sup>研究了拉伸循环作用下的基于 Fe-Rh 合金的热泵性能。基于 Fe-Pd 的记忆合金也是主要的 Fe 基合金弹热材料之一,2013 年, Xiao 等<sup>[60]</sup>首次研究了单晶 Fe-Pd 的弹热效应,如图 5 所示,在 100 MPa 的应力作用下该合金表现 -2 K 的绝热温变。Shen 等<sup>[61]</sup>为了提高合金的弹热效应,添加了一定量的 In 元素,得到的 Pd-In-Fe 合金表现 -5.4 K 的绝热温变,并且本身具有良好的超弹性和延展性。

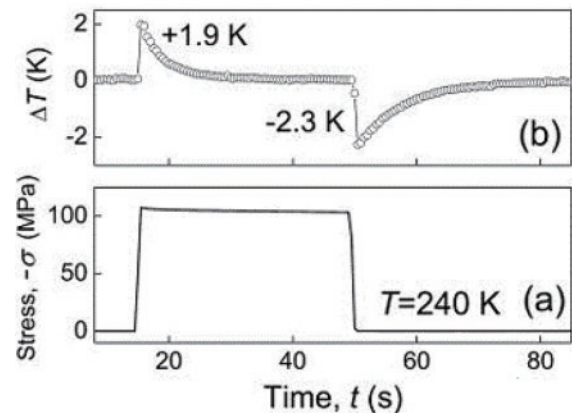


图 5 Fe-Pd 合金的负载应力和温度随着时间变化的情况<sup>[60]</sup>  
Fig. 5 Compressive stress and the corresponding temperature change of the sample as a function of time<sup>[60]</sup>

Fe 基合金相变温度变窄,不存在诸如 Cu 基合金的脆性等致命问题,通过添加 Si、Co 甚至 C 元素能够进一步改进其性能。Omori 等<sup>[62]</sup>对 Fe-Ni-Co-Al-Nb-B 进行热处理,发现可以有效提高合金的硬度,B 元素的加入改善了合金的脆性,合金具有良好的超弹性,并且使非弹热马氏体相变转变为弹热性。因此开发出滞回小、成本低的铁基形状记忆合金是未来的重点突破方向。

### 3.1.4 铁磁形状记忆合金弹热材料

铁磁形状记忆合金具有铁磁性马氏体相变和热弹性马氏体相变两种特性,除了上述已经报道的传统记忆合金外,铁磁记忆合金的显著弹热效应也受到了广泛的研究关注。

Ni-Mn 基记忆合金是目前发展最早、研究最全面的铁磁性形状记忆合金,在早期的研究中,掺杂 Fe<sup>[63]</sup>、Co<sup>[64]</sup> 元素的 Ni-Mn-Ga 合金就表现出一定的弹热效应,如图 6 所示。但由于 Ni-Mn-Ga 合金本身在力学性能方面存在不足,因此不少学者选择向合金中掺杂其他元素或者替换原合金中的组分来改善性能。Wang 等<sup>[65]</sup>向 Ni-Mn-Ga 合金中掺杂了 In 元素用以改善合金

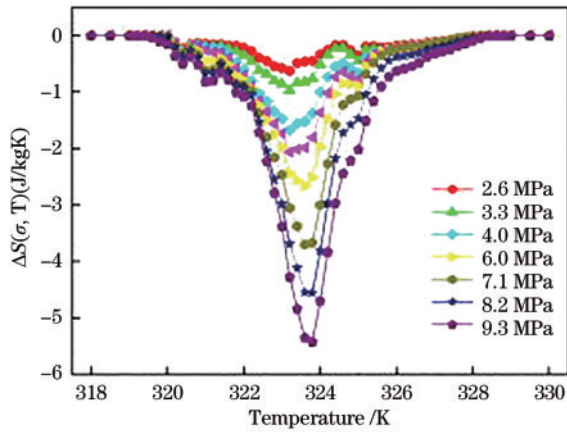


图 6 Ni-Mn 合金在固定应力作用下,应力引起的合金内部熵变随温度变化的情况

Fig. 6 Stress-induced changes of entropy as a function of temperature for selected values of the applied force

的脆性,同时研究了 Ni-Mn-Ga-In 合金从顺磁性奥氏体向铁磁性马氏体结构转变过程中的弹热效应,在室

温下的绝热温变达到  $-9.6\text{ K}$ 。Li 等<sup>[66]</sup>研究了多晶 Ni-Mn-Cu-Sn 合金,在约 300 MPa 的作用下,合金最大能表现出一 8 K 的绝热温变。尽管通过元素掺杂和定向凝固法可以改善铁磁合金的脆性,但最终效果仍然存在不足,因此限制了其作为制冷材料的应用,所以有效提升铁磁合金的疲劳性能就成为研究的重要突破点。

另外,本综述归纳了已经报导的不同种类的形状记忆合金的各项性能,具体如表 1 所示, $T_1$ 代表相变温度, $\Delta\sigma$ 为施加的应力, $\Delta S_e$ 是通过测量的温变计算的绝热熵变, $\Delta S_i$ 是通过间接法测量得到的熵变, $\Delta T_d$ 是直接测量得到的绝热温变, $\Delta T_i$ 是用相变过程中产生的熵变计算得到的温变。以形状记忆合金为核心的固态弹性制冷技术具有环境友好、制冷效率高、循环性能稳定等优势,具有可观的应用前景。不过现今形状记忆合金材料仍然存在需要进一步改善的问题,如减少材料的滞回、提高使用寿命、改善材料的弹热效应等等,这也是研究者们需要攻克的重点方向。

表 1 形状记忆合金的性能参数

Table 1 Parameters of shape memory alloys

Compound	$T_1 / \text{K}$	$\Delta\sigma / \text{MPa}$	$\Delta S_i / (\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta S_e / (\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$ \Delta T_d  / \text{K}$	$ \Delta T_i  / \text{K}$	Reference
$\text{Cu}_{68.13}\text{Zn}_{15.74}\text{Al}_{16.13}$	230	120	21	11	6	11	[44]
$\text{Cu}_{68}\text{Zn}_{16}\text{Al}_{16}$	200	250	18	13	6	12	[46]
$\text{Ni}_{50.38}\text{Ti}_{49.62}$	220	500		51	15		[67]
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ (wire)	300	500		46	25		[36]
$\text{Ni}_{48.9}\text{Ti}_{51.1}$ (wire)	300	800		46	25		[37]
$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ (film)	260	300		26	16		[26]
$\text{Ni}_{47.9}\text{Ti}_{52.6}$ (wire)	310	175	13			8	[68]
$\text{Ni}_{32.5}\text{Ti}_{59.4}\text{Cu}_{12.6}$ (film)	320	300		21	6		[69]
$\text{Ni}_{30.7}\text{Ti}_{54.7}\text{Cu}_{12.3}\text{Co}_{2.3}$	280	200	40	15	10	27	[25]
$\text{Fe}_{68.8}\text{Pd}_{31.2}$	250	200	5		3		[70]
$\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$	315	530		7	5		[58]
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$	280	170		7	4		[71]
$\text{Ni}_{48.4}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{16.8}$	300	250		5	4		[72]
$\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_7$	320	10	2			1.5	[73]
$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.4}\text{In}_{13.6}\text{Co}_5$	250	150		5	4		[74]
$\text{Ni}_{45.7}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.3}\text{Co}_{5.1}$	280	100		6	4		[75]

### 3.2 聚合物弹热材料

橡胶是第一种观察到弹热效应的材料,在形状记忆合金被研发之前,早在 19 世纪初期,英国物理学家 Gough<sup>[27]</sup>就发现了天然橡胶内部存在弹热效应,并在 50 年后由 Joule<sup>[28]</sup>证实该理论,即为目前人们熟知的 Gough-Joule 效应。目前所用的弹热制冷材料大多是形状记忆合金,但以橡胶为代表的一类弹性聚合物成本低、耐疲劳、驱动应力小,在固态弹性制冷领域有巨大的应用潜力。

橡胶材料是一种由无定形高分子链构成的高弹性体,在单轴方向施加应力时,橡胶内部的分子链会沿着应变方向排列,分子链的排布变得更加规整,与此同时

能观察到弹热效应,如图 7 所示,在快速拉伸应变下,可以观察到绝热温变,并且所需的应力也很小(大约几 MPa)<sup>[76-78]</sup>。Morozov 等<sup>[79]</sup>以乳胶橡胶为对象在周期性的拉力作用下研究其弹热效应,随着作用频率的升高,橡胶内部的弹热效应逐渐降低。在 0.1~0.3 Hz 的频率范围内,应变高达 700% 时,乳胶橡胶的绝热温变最大可以达到  $-14\text{ K}$ 。Xie 等<sup>[80]</sup>考虑橡胶的弹热效应基于较大的形变率( $>5$ ),不利于进一步将其制备成制冷器件,所以对天然橡胶进行预拉伸处理,再次拉伸后能够产生  $-4.3\text{ K}$  的绝热温变,并且相对伸长率只有 200%,减少了一半以上。Wang 等<sup>[39]</sup>对橡胶材料采取了独特的加捻操作,避免了需要大的拉伸形变

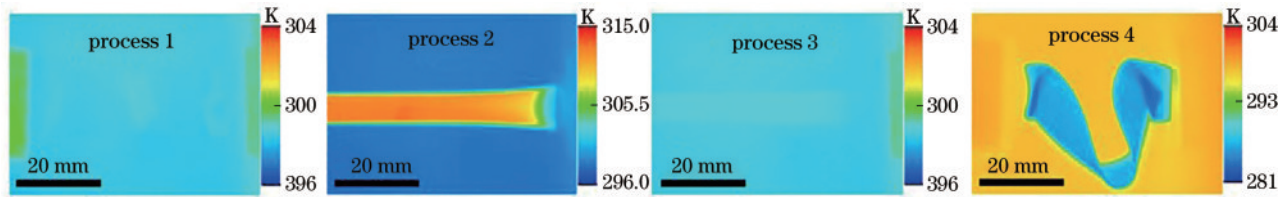


图 7 聚合物弹性体在形变过程中温度和所受应力的情况

Fig. 7 Temperature and stress of a polymer elastomer during deformation

才能产生弹热效应的问题,橡胶在加捻和解捻的过程中会产生弹热效应,解捻过程中的降温幅度达到了 $-16.4\text{ K}$ ,并且在加捻形成 supercoil 的结构后对橡胶进行拉伸回缩操作时,同样可以产生温变效应,最大降温可以达到 $-14.5\text{ K}$ 。之后,他们还在橡胶表面涂覆了一层温敏变色颜料,当橡胶在加捻和解下产生温度变化时,能够直观地通过颜色的变化观察到材料的形变情况。

除了传统的橡胶材料外,还有一些弹性聚合物也存在一定的弹热效应。Zhang 等<sup>[78]</sup>研制了一种多嵌段聚合物弹性体薄膜,在快速应变下可以产生 $-15.3\text{ K}$ 的绝热降温。聚偏氟乙烯原本是被用作研究电卡效应的材料,但 Yoshida 等<sup>[81]</sup>用红外成像仪研究了聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯)[P(VDF-TrFE-CTFE)]三元共聚物在单轴应力作用下的弹热效应,该材料发

生 $10\%$ 的形变时,能够产生绝热温变,具体如图 8 所示。根据 X 射线衍射的结果可知,在应力作用下,PVDF 三元聚合物中观察到反极性 $\alpha$ 向极性 $\beta$ 相的晶体转变,在转变过程中产生了温度的变化<sup>[81-84]</sup>。Wang 等<sup>[85]</sup>对 PVDF 采取了加捻解捻的方式并研究整个过程中 PVDF 的温度变化情况,在解捻过程中最大产生了一 $1.1\text{ K}$ 的降温,并且在加捻形成 supercoil 结构后,PVDF 在拉伸回缩的过程中能够产生更大的温变,最大降温达到了一 $3\text{ K}$ 。在可逆温变过程中,PVDF 的 $\beta$ 和 $\gamma$ 晶相之间发生了可逆转变,因此才会产生弹热效应。他们在 supercoil 状态下的 PVDF 纤维表面涂覆了一层温敏变色的液晶颜料,当纤维在快速拉伸和释放的过程中产生温度变化时,能够直观地通过颜色的变化观察到材料的形变情况,这为弹热制冷材料在智能可穿戴器件领域的应用提供了新的思路。

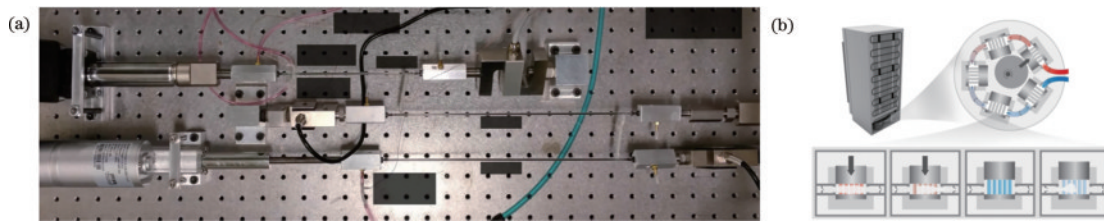


图 8 通过流体实现传热的形状记忆合金制冷器件

Fig. 8 Elastocaloric cooling device based on shape memory alloys that transfer heat through fluids

与传统的形状记忆合金相比,弹性聚合物材料具有驱动应力小、成本低、易制造、可回收、耐疲劳等优势,是一种极具潜力的弹热材料。但目前聚合物弹热制冷方面的研究还处于初期阶段,这些材料仍然存在一些需要克服的缺点,如所需形变量过大、导热系数低、制冷材料体系单一等,这也是研究者们需要着力关注的点。

## 4 弹热制冷器件

### 4.1 SMA 合金弹热制冷器件

迄今为止,虽然固态弹热制冷装置的发展仍然处于初级阶段,但世界上已经报道了相当一部分基于形状记忆合金的弹热制冷器件,这些器件按照传热方式可分为依靠流体传热和机械接触式传热两种类别。

#### 4.1.1 流体传热式的固态弹热制冷器件

如何将形状记忆合金在变形过程中产生的热量变化加以合理利用也是重要的研究方向,一类弹热制冷

器件通过流体传热实现有效制冷。早在 20 世纪 70 年代,Banks 等<sup>[86-87]</sup>就初次使用 NiTi 合金丝进行了简单的制冷装置设计,为后续开发制冷原型提供了理论基础。Saylor<sup>[88]</sup>利用多根 NiTi 线设计了第一个拉伸驱动的弹性热制冷原型,拉力由两个不平行但同步旋转的板提供,装置运行时,一侧的 NiTi 丝伸长,发生相变的同时产生热量,引入的空气带走这部分热量。与此同时,另一侧的 NiTi 丝会恢复原长,温度降低,此时引入的另一部分的空气就能够被冷却,两部分气流是相互独立的。但是该装置的 NiTi 丝的驱动拉力是通过圆环的旋转获得的,因此必然产生不可忽视的摩擦力,并且空气与 NiTi 线之间的热交换速度较慢,极大地限制了系统的工作频率和输出功率。2015 年,Qian 等<sup>[89]</sup>开发了世界上第一个压缩驱动弹热制冷装置,采用电机驱动螺旋千斤顶对内部的多根 NiTi 合金管和钢支撑件组成的双层板进行压缩,使其发生相变,通过水流实现换热。另一个为第二代压缩冷却装置,该装置由

4 个床层组成,每个床层中有 37 根 NiTi 管,与第一代原型相比,它的质量和体积分别减小了 54% 和 74%,冷却能力(65 W)增加了 4 倍。但是由于采用水作为传热媒介,需要一定的传热时间,所以运行频率不高(0.02~0.05 Hz)。Tušek 等<sup>[90]</sup>研制了一款可再生的弹性制冷泵,泵中平行排布 7 个 NiTi 薄板,通过水流传热,所测的温度跨度高达 15 K,制冷系数最大可达 7,超过了此前报道的其他装置,为弹热制冷装置的广阔应用开创了可能性。Engelbrecht 等<sup>[91]</sup>利用不同厚度的 NiTi 合金薄片制备了水流传热的弹热制冷装置,当薄板的厚度为 0.35 mm 时,最大的温度跨度可达到 19.9 K,使用的循环寿命达到 5500 次。Snodgrass 等<sup>[92]</sup>以拉伸驱动 NiTi 丝为基础,以水作为传热流体,研制了一种三级制冷系统,如图 8(a)所示,该装置的最大温度跨度能达到 28.3 K,是单机制冷系统的 1.5 倍(此前单极最高纪录是 19.9 K)。为了提高弹热制冷装置的使用寿命,Bachmann 等<sup>[93]</sup>以施加压力的方式驱动 NiTi 合金空心管产生形变,以气体为传热流体制备了弹热制冷装置,使用寿命大大提高,制冷循环次数超过  $10^7$ ,并且通过设计合金管的几何结构,提高了装置的特定冷却功率,达到 6270 W/kg,整个装置如图 8(b)所示。Wang 等<sup>[39]</sup>使用独特的加捻方法来驱动 NiTi 合金丝在扭转的过程中产生大量的冷热变化,并通过水流作为传热介质,这种新颖的制冷装置不仅节约了驱动合金所需要的空间,并且在一定程度上提高了制冷的效率,它的最大制冷量达到 7.9 J/g,水的温度可以降低 4.7 K。

#### 4.1.2 机械接触式传热的固态弹热制冷器件

上述制冷装置的主要缺点就是受制于 SMA 与流

体之间的传热,导致整个制冷循环的频率较低,因此不少研究者尝试在装置中采用固体之间直接接触的传热方式。Ossmer 等<sup>[94]</sup>设计了一种无需流体传热,基于固体之间接触传热的装置,使用的基材是厚度为 30  $\mu\text{m}$  的 Ni-Ti-Fe 合金薄板,利用压力机施加一定的压力使其发生可逆弯曲变形,最大绝热温变达到 -16 K,运行频率能达到 0.5 Hz。Schmidt 等<sup>[95]</sup>以 NiTi 合金为研究对象,也采用了一种类似固体接触传热的方式制备了弹热制冷装置,得益于循环频率和传热比表面积的提升,设备的最大降温达到将近 -4 K,运行频率也在 0.5 Hz 以上。Sharar 等<sup>[96]</sup>以多晶 NiTi 合金为弹热材料,同样采用弯折驱动的方式研制了弹热制冷装置,在极快的驱动速度下能够产生大约 -6 K 的降温,并且与单轴拉伸驱动相比,弯折所需的驱动力大大降低,同时还提高了装置的使用寿命。

#### 4.2 聚合物弹热制冷器件

Greibich 等<sup>[21]</sup>报道了一种基于天然橡胶的球形制冷泵,通过快速充气 and 放气使得橡胶膜发生绝热形变产生热效应,该制冷泵的冷却功率达到 20.9 W/g,热流为 256  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,制冷性能系数达到 4.7,并且能稳定进行  $10^3$  个热循环过程。

Zhang 等<sup>[78]</sup>制备了一种基于高弹性聚合物(苯乙烯-乙烯-叔丁烯-苯乙烯)的旋转运动冷却装置,如图 9 所示,该装置有效地利用了聚合物弹性体的冷却性能,在室温下的绝热冷却温度达到 -15.3 K,等熵变化为  $145 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这些基于弹性聚合物制备的制冷设备为增加弹性热效应提供了有效的策略,并在一定程度上促进了基于聚合物弹性体的固态冷却装置的商业化发展。

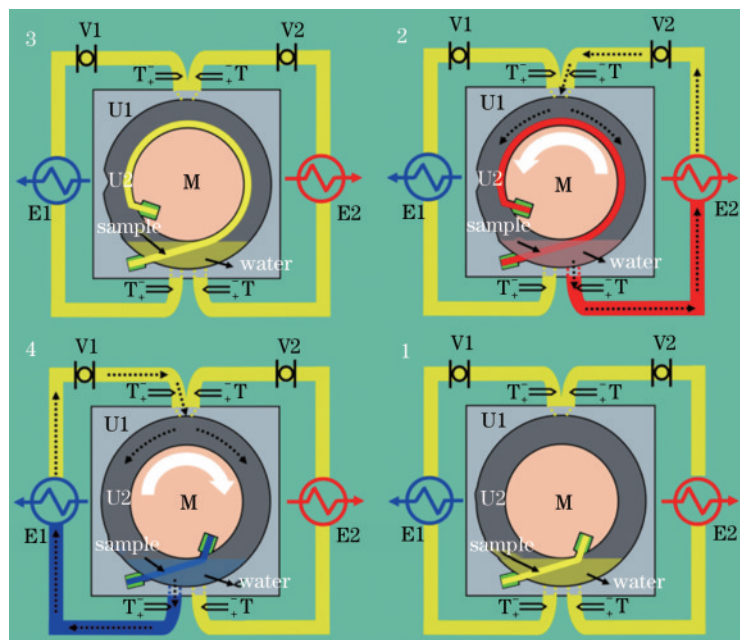


图 9 由弹性聚合物制备的弹性制冷器件

Fig. 9 Elastocaloric cooling device based on elastic polymer



## 5 总结与展望

近几年来,由于臭氧层的破坏和环境污染的加重,固态弹热制冷技术越来越受到研究者的关注,为了促进弹热技术的应用推广,本综述整理归纳了已经报道的弹热材料,并对各种材料的性能进行对比分析,希望能够为开发设计新型的固态弹热制冷材料提供新的思路。而基于弹热效应研制的制冷装置则需要从材料、驱动装置、系统布局、传热效率等多方面进行系统性的研究,因此需要材料、物理、数学等多个领域的研究者们跨学科合作,才能进一步推广固态弹热制冷技术。

### 参 考 文 献

- [1] Velders G J M, Fahey D W, Daniel J S, et al. The large contribution of projected HFC emissions to future climate forcing[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(27): 10949-10954.
- [2] Senthilkumar A, Anderson A, Praveen R. Prospective of nanolubricants and nano refrigerants on energy saving in vapour compression refrigeration system-a review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33: 886-889.
- [3] Maier L M, Corhan P, Barcza A, et al. Active magnetocaloric heat pipes provide enhanced specific power of caloric refrigeration[J]. *Communications Physics*, 2020, 3: 186.
- [4] Moya X, Kar-Narayan S, Mathur N D. Caloric materials near ferroic phase transitions[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5): 439-450.
- [5] Crossley S, Mathur N D, Moya X. New developments in caloric materials for cooling applications[J]. *AIP Advances*, 2015, 5(6): 067153.
- [6] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(7): 620-626.
- [7] Shi J, Han D, Li Z, et al. Electrocaloric cooling materials and devices for zero-global-warming-potential, high-efficiency refrigeration[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1200-1225.
- [8] Ma R J, Zhang Z Y, Tong K, et al. Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation[J]. *Science*, 2017, 357(6356): 1130-1134.
- [9] Defay E, Faye R, Despesse G, et al. Enhanced electrocaloric efficiency via energy recovery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1827.
- [10] Xie Z, Sebald G, Guyomar D. Comparison of elastocaloric effect of natural rubber with other caloric effects on different-scale cooling application cases[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 111: 914-926.
- [11] Gschneidner K, Jr, Pecharsky V J I J O R.. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: where we are today and future prospects[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2008, 31(6): 945-961.
- [12] Franco V, Blázquez J S, Ipus J J, et al. Magnetocaloric effect: from materials research to refrigeration devices[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 93: 112-232.
- [13] Gatti J, Muller C, Vasile C, et al. Magnetic heat pumps - configurable hydraulic distribution for a magnetic cooling system[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 37: 165-175.
- [14] Ram N R, Prakash M, Naresh U, et al. Review on magnetocaloric effect and materials[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, 31(7): 1971-1979.
- [15] Pecharsky V K, Gschneidner K A, Jr. Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(23): 4494-4497.
- [16] Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals[J]. *Nature*, 2019, 567(7749): 506-510.
- [17] EERE Publication and Product Library. Energy savings potential and RD & D opportunities for non-vapor-compression HVAC technologies[R]. New York: U. S. Department of Energy, 2014: 199.
- [18] Kitanovski A, Plaznik U, Tomc U, et al. Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2015, 57: 288-298.
- [19] Holzapfel G A, Simo J C. Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains[J]. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1996, 132(1/2): 17-44.
- [20] Wang W J, Meng Z G, Shen G K. Research progress and application analysis of new solid-state refrigeration technology[C]//China Household Electrical Appliances Association, October 29-30, 2020, Ningbo, Zhejiang Province, China. [S.l.: s.n.], 2020: 1927-1931.
- [21] Greibich F, Schwödiauer R, Mao G, et al. Elastocaloric heat pump with specific cooling power of  $20.9 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$  exploiting snap-through instability and strain-induced crystallization[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(3): 260-267.
- [22] 瞿玉海. Ni-Mn 基磁形状记忆合金的磁结构相变调控及热效应研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019: 1-129.  
Qu Y H. Study on magnetic structure phase transformation regulation and thermal effect of Ni-Mn-based magnetic shape memory alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019: 1-129.
- [23] Rodríguez C, Brown L C. The thermal effect due to stress-induced martensite formation in B-CuAlNi single crystals[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1980, 11(1): 147-150.
- [24] Quarini J, Prince A. Solid state refrigeration: cooling and refrigeration using crystalline phase changes in metal alloys[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 2004, 218(10): 1175-1179.
- [25] Ossmer H, Chluba C, Gültig M, et al. Local evolution of the elastocaloric effect in TiNi-based films[J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2015, 1(2): 142-152.
- [26] Ossmer H, Lambrecht F, Gültig M, et al. Evolution of

- temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling [J]. *Acta Materialia*, 2014, 81: 9-20.
- [27] Gough J J M O T L, Manchester P S O. A description of a property of Caoutchouc, or Indian rubber[J]. *Memories of the Literacy and Philosophical Society of Manchester*, 1805, 1: 288-295.
- [28] Joule J P J. V. On some thermo-dynamic properties of solids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859, 149: 91-131.
- [29] Guyomar D, Li Y, Sebald G, et al. Elastocaloric modeling of natural rubber[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 57(1/2): 33-38.
- [30] Cazorla C. Novel mechanocaloric materials for solid-state cooling applications[J]. *Applied Physics Reviews*, 2019, 6(4): 041316.
- [31] Otsuka K, Kakeshita T. Science and technology of shape-memory alloys: new developments[J]. *MRS Bulletin*, 2002, 27(2): 91-100.
- [32] Mañosa L, Planes A. Materials with giant mechanocaloric effects: cooling by strength[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(11): 1603607.
- [33] Mohd Jani J, Leary M, Subic A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014, 56: 1078-1113.
- [34] Kirsch S M, Welsch F, Michaelis N, et al. NiTi-based elastocaloric cooling on the macroscale: from basic concepts to realization[J]. *Energy Technology*, 2018, 6(8): 1567-1587.
- [35] Nargatti K, Ahankari S. Advances in enhancing structural and functional fatigue resistance of superelastic NiTi shape memory alloy: a review[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2022, 33(4): 503-531.
- [36] Cui J, Wu Y M, Muehlbauer J, et al. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large  $\Delta T$  using NiTi wires[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(7): 073904.
- [37] Tušek J, Engelbrecht K, Mikkelsen L P, et al. Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(12): 124901.
- [38] Schmidt M, Ullrich J, Wieczorek A, et al. Thermal stabilization of NiTiCuV shape memory alloys: observations during elastocaloric training[J]. *Shape Memory and Superelasticity*, 2015, 1(2): 132-141.
- [39] Wang R, Fang S L, Xiao Y C, et al. Torsional refrigeration by twisted, coiled, and supercoiled fibers[J]. *Science*, 2019, 366(6462): 216-221.
- [40] Frenzel J, Wieczorek A, Opahle I, et al. On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni-Ti-based shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2015, 90: 213-231.
- [41] Chen H, Xiao F, Liang X, et al. Giant elastocaloric effect with wide temperature window in an Al-doped nanocrystalline Ti-Ni-Cu shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2019, 177: 169-177.
- [42] Chen H, Xiao F, Liang X, et al. Stable and large superelasticity and elastocaloric effect in nanocrystalline Ti-44Ni-5Cu-1Al (at%) alloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 158: 330-339.
- [43] Greninger A B, Mooradian V G. Strain transformation in metastable beta copper-zinc and copper-tin alloys[J]. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1938, 128: 337-369.
- [44] Bonnot E, Romero R, Mañosa L, et al. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(12): 125901.
- [45] Qian S X, Geng Y L, Wang Y, et al. Elastocaloric effect in CuAlZn and CuAlMn shape memory alloys under compression[J]. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2016, 374(2074): 20150309.
- [46] Mañosa L, Jarque-Farnos S, Vives E, et al. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(21): 211904.
- [47] Vives E, Burrows S, Edwards R S, et al. Temperature contour maps at the strain-induced martensitic transition of a Cu-Zn-Al shape-memory single crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(1): 011902.
- [48] Mañosa L, Planes A, Vives E, et al. The use of shape-memory alloys for mechanical refrigeration[J]. *Functional Materials Letters*, 2009, 2(2): 73-78.
- [49] Tušek J, Engelbrecht K, Millán-Solsona R, et al. The elastocaloric effect: a way to cool efficiently[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(13): 1500361.
- [50] Chen Y, Zhang X X, Dunand D C, et al. Shape memory and superelasticity in polycrystalline Cu-Al-Ni microwires [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(17): 171906.
- [51] Picornell C, Pons J, Cesari E. Stress-temperature relationship in Cu-Al-Ni single crystals in compression mode[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 378(1/2): 222-226.
- [52] Xu S, Huang H Y, Xie J X, et al. Giant elastocaloric effect covering wide temperature range in columnar-grained  $\text{Cu}_{71.5}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_{11}$  shape memory alloy[J]. *APL Materials*, 2016, 4(10): 106106.
- [53] Liu J L, Huang H Y, Xie J X. Superelastic anisotropy characteristics of columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloys and its potential applications[J]. *Materials & Design*, 2015, 85: 211-220.
- [54] Yuan B, Zhu X J, Zhang X X, et al. Elastocaloric effect with small hysteresis in bamboo-grained Cu-Al-Mn microwires[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(13): 9613-9621.
- [55] Yuan B, Qian M, Zhang X, et al. Enhanced cyclic stability of elastocaloric effect in oligocrystalline Cu-Al-Mn microwires via cold-drawing[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 114: 54-61.
- [56] Chen J, Lei L, Fang G. Elastocaloric cooling of shape memory alloys: a review[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 28: 102706.

- [57] Wayman C J S M. On memory effects related to martensitic transformations and observations in  $\beta$ -brass and Fe<sub>3</sub>Pt[J]. *Scripta Metallurgica*, 1971, 5(6): 489-492.
- [58] Nikitin S A, Myalikgulyev G, Annaorazov M P, et al. Giant elastocaloric effect in FeRh alloy[J]. *Physics Letters A*, 1992, 171(3/4): 234-236.
- [59] Annaorazov M P, Nikitin S A, Tyurin A L, et al. Heat pump cycles based on the AF-F transition in Fe-Rh alloys induced by tensile stress[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2002, 25(8): 1034-1042.
- [60] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T. Significant elastocaloric effect in a Fe-31.2Pd (at. %) single crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(16): 161914.
- [61] Shen Q, Zhao D, Sun W, et al. Microstructure, martensitic transformation and elastocaloric effect in Pd-In-Fe polycrystalline shape memory alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 100: 27-31.
- [62] Omori T, Abe S, Tanaka Y, et al. Thermoelastic martensitic transformation and superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Nb-B polycrystalline alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(11/12): 812-815.
- [63] Soto-Parra D E, Vives E, González-Alonso D, et al. Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni-Mn-Ga shape-memory alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(7): 071912.
- [64] Castillo-Villa P O, Soto-Parra D E, Matutes-Aquino J A, et al. Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25-x</sub>Ga<sub>25</sub>Co<sub>x</sub> magnetic shape memory alloy[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(17): 174109.
- [65] Wang J, Yu Q, Xu K, et al. Large room-temperature elastocaloric effect of Ni<sub>57</sub>Mn<sub>18</sub>Ga<sub>25</sub>In<sub>4</sub> alloy undergoing a magnetostructural coupling transition[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 130: 148-151.
- [66] Li Y, Sun W, Zhao D, et al. An 8 K elastocaloric temperature change induced by 1.3% transformation strain in Ni<sub>44</sub>Mn<sub>45-x</sub>Sn<sub>11</sub>Cu<sub>x</sub> alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 130: 278-282.
- [67] Pataky G J, Ertekin E, Sehitoglu H. Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni<sub>2</sub>FeGa, and CoNiAl[J]. *Acta Materialia*, 2015, 96: 420-427.
- [68] Soto-Parra D, Vives E, Mañosa L, et al. Elastocaloric effect in Ti-Ni shape-memory wires associated with the B2 ↔ B19' and B2 ↔ R structural transitions[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(7): 071902.
- [69] Bechtold C, Chluba C, Lima de Miranda R, et al. High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(9): 091903.
- [70] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T, et al. Elastocaloric effect by a weak first-order transformation associated with lattice softening in an Fe-31.2Pd (at.%) alloy[J]. *Acta Materialia*, 2015, 87: 8-14.
- [71] Xu Y, Lu B F, Sun W, et al. Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase Ni<sub>54</sub>Fe<sub>19</sub>Ga<sub>27</sub> superelastic alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(20): 201903.
- [72] Huang Y J, Hu Q D, Bruno N M, et al. Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni-Mn-In magnetic shape memory alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 105: 42-45.
- [73] Castillo-Villa P O, Mañosa L, Planes A, et al. Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn(Cu) shape-memory alloy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(5): 053506.
- [74] Lu B, Zhang P, Xu Y, et al. Elastocaloric effect in Ni<sub>45</sub>Mn<sub>36.4</sub>In<sub>13.6</sub>Co<sub>5</sub> metamagnetic shape memory alloys under mechanical cycling[J]. *Materials Letters*, 2015, 148: 110-113.
- [75] Lu B F, Xiao F, Yan A R, et al. Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16): 161905.
- [76] Sakata A, Suzuki N, Higashiura Y, et al. Measurement of the mechanocaloric effect in rubber[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(3): 1555-1563.
- [77] Xie Z J, Sebald G, Guyomar D. Comparison of direct and indirect measurement of the elastocaloric effect in natural rubber[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(4): 041901.
- [78] Zhang S X, Yang Q L, Li C J, et al. Solid-state cooling by elastocaloric polymer with uniform chain-lengths[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 9.
- [79] Morozov E V, Kuchin D S, Koledov V V, et al. Elastocaloric effect in rubber on exposure to a periodic tensile force[J]. *Technical Physics*, 2016, 61(11): 1679-1683.
- [80] Xie Z J, Sebald G, Guyomar D. Elastocaloric effect dependence on pre-elongation in natural rubber[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(8): 081905.
- [81] Yoshida Y, Yuse K R, Guyomar D, et al. Elastocaloric effect in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymer[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(24): 242904.
- [82] Roland C M, Garrett J T, Casalini R, et al. Mechanical and electromechanical properties of vinylidene fluoride terpolymers[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(5): 857-861.
- [83] Patel S, Chauhan A, Vaish R, et al. Elastocaloric and barocaloric effects in polyvinylidene di-fluoride-based polymers[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(7): 072903.
- [84] Rodriguez E L, Filisko F E. Thermoelastic temperature changes in poly(methyl methacrylate) at high hydrostatic pressure: experimental[J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(10): 6536-6540.
- [85] Wang R, Zhou X, Wang W, et al. Twist-based cooling of polyvinylidene difluoride for mechanothermochromic fibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 128060.
- [86] Banks R. Energy conversion system: US3913326[P]. 1975-10-21.
- [87] Johnson A D. Memory alloy heat engine and method of

- operation: US4055955[P]. 1977-11-01.
- [88] Saylor A. 2012 ARPA-E summit technology showcase [EB/OL]. (2012-02-28)[2023-02-24]. <http://www.energy.gov/articles/2012-arpa-e-summit-technology-show-case>.
- [89] Qian S, Wu Y, Ling J, et al. Design, development and testing of a compressive thermoelastic cooling system [C]//Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration, August 16-22, 2015, Yokohama, Japan. [S.l.: s.n.], 2015.
- [90] Tušek J, Engelbrecht K, Eriksen D, et al. A regenerative elastocaloric heat pump[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16134.
- [91] Engelbrecht K, Tušek J, Eriksen D, et al. A regenerative elastocaloric device: experimental results[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(42): 424006.
- [92] Snodgrass R, Erickson D. A multistage elastocaloric refrigerator and heat pump with 28 K temperature span [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 18532.
- [93] Bachmann N, Fitger A, Maier L M, et al. Long-term stable compressive elastocaloric cooling system with latent heat transfer[J]. *Communications Physics*, 2021, 4: 194.
- [94] Ossmer H, Wendler F, Gueltig M, et al. Energy-efficient miniature-scale heat pumping based on shape memory alloys[J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(8): 085037.
- [95] Schmidt M, Schütze A, Seelecke S. Scientific test setup for investigation of shape memory alloy based elastocaloric cooling processes[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2015, 54: 88-97.
- [96] Sharar D J, Radice J, Warzoha R, et al. Low-force elastocaloric refrigeration via bending[J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(18): 184103.