



經濟部能源科技研究發展計畫

一一三年度第三季知識物件



對抗全球暖化：探索零 GWP 固態冷媒

中華民國113年9月



目錄

目錄.....	1
圖目錄.....	2
表目錄.....	3
第一章 前言.....	4
第二章 固態冷媒的發展與類型.....	6
第三章 壓熱效應固態冷媒技術現況.....	10
第四章 結語.....	14
參考文獻.....	15



圖目錄

圖1、固態冷媒簡要技術發展歷程	8
圖2、Caloric Brayton Cycle：I-caloric 效應的再生循環	9
圖3、壓卡製冷系統原型機概念	13



表目錄

表1、各類固態製冷效應、作用場、溫度變化在熱泵的表現對照..... 9

表2、各種壓卡材料的主要參數研究狀況..... 12

第一章 前言

空調與冷凍冷藏設備隨著破紀錄的夏季高溫襲擊北半球對人們生活品質的影響，以及低溫技術對升級農糧、畜產和漁產品之冷鏈區域物流發展的重要性不言而喻，追求涼爽的生活環境和車輛、工業過程中的冷卻與確保食藥品安全之低溫物流已然成為市場必要滿足的目標。隨著地球越來越熱促使空調的普及性大幅提升，和減少為滿足人類消費所生產的糧食被拋棄或浪費之供應鏈損失，高效和乾淨的技術發展可以對巴黎協定後續的阻止升溫 1.5°C 或阻止升溫超過 2°C 之目標有所貢獻[1]。

目前的冷卻技術包括空調和製冷主要都依賴人造冷媒的使用，通常是氟化氣體[2]，如全球暖化效力可達二氧化碳的10,000倍在過去常用的氟氯碳化物(CFC)，以及現在的主要冷媒 HFC(氫氟碳化合物)，有 R-134a、R-410A、R-407C 和 R-32 等。儘管 HFC 氣體的臭氧破壞潛勢(Ozone Depletion Potential, ODP)為零，仍有相當高的全球暖化潛勢(Global Warming Potential, GWP)，若不加以控制，預計到2050年含氟氣體可能占溫室氣體總排放量最大近20 % [3]，要減少溫室效應，仍需減少 HFC 的用量。

冷媒的市場占有與未來發展主要由 Honeywell、Chemours、Mexichem 和 Arkema 等公司所主導，不斷更新世代的環保冷媒替代品為何，仍視各大廠與冷媒壓縮機廠的合作與推動策略而定。值得觀察的是另一種型態冷媒-固態冷媒(Solid-state Refrigeration)的發展，在近期有了相當的突破與進展[4,5]，這一類新冷媒材料能夠避免充填和回收流體冷媒因不小心造成的冷媒外洩而難以循環再利用，大幅減少增加溫室氣體的機會，實現零 GWP 的製冷。若固態冷媒可以成為有別於流體冷媒的新一代冷媒，有可用於家庭環境和商業建築中的可能性，進而取代現有冷媒的使用並造就使用永續冷媒的新型冷卻系統，即使目前固態冷媒的研究還在起步階段，



但對於節能突破與改善氣候方面將會是重大的創舉。

第二章 固態冷媒的發展與類型

固態冷媒技術發展歷程如圖1所示，固態冷媒主要指能夠在固體狀態下進行熱量轉移的一類冷媒材料，通常是透過施加外部電場、磁場或應變等方式調控其熱傳導性能，以下是幾種操作固態冷媒的熱效應類型(I-caloric Effects，I指不同效應)[6]：

- 基於電場的電卡/電熱效應(Electro-caloric Effect)
- 基於磁場的磁卡/磁熱效應(Magneto-caloric Effect)
- 基於應變的機械熱/壓熱效應(Mechano-caloric Effect)，可分為彈卡效應(Elasto-caloric Effect)、壓卡效應(Baro-caloric Effect)與扭卡效應(Twisto-caloric Effect)

熱電材料是電卡效應的代表，這類材料在施加電場時能夠產生溫度差，材料通常是半導體或高分子，要在特定條件下才能產生高效的冷卻效果，例如外加高電場。施加電場對極性材料的電偶極子改變排列，從無序變有序使材料的熵減少，在絕熱條件下多餘的熵使得材料溫度上升；移去電場後材料中的電偶極子從有序變無序而使材料的熵增加，在絕熱條件下不足的熵使材料溫度的下降。

磁卡製冷與電卡製冷都是利用固態相變製冷，在本質原理上雷同以磁矩排列方向來解釋，若用 Brayton Cycle 來描述則如圖2所示，不同的作用場 I 可以使材料在循環作用下產生熱量的進出，而磁卡製冷也存在類似的限制需要對材料外加高磁場才能產生一定的熱效應。熱電材料雖然很早發現，不過並沒有在商業應用上取得很大進展，限制主要在於效率不高；而磁熱效應是 Caloric 效應研究最為深入及廣泛的，但產生磁場的設備存在高成本、結構複雜和體積大等弱點，也阻礙其商業化的發展，主要的應用局限於極低溫製冷。

形狀記憶合金(Shape Memory Alloys, SMAs)在單軸反覆應力下是可誘發彈卡效應的彈熱材料代表，藉由材料在馬氏體相變和逆相變過程放出和吸收相變潛熱，2014年美國能源部曾將彈熱製冷列為17種替代氣體壓縮製冷新技術之首，認為是最有希望發展的固體製冷模式。

壓卡效應與彈卡效應都是透過應變來驅動熱量的進出，主要的差別在於作用方式不同，前者是透過等靜壓力(Hydrostatic Pressure)而後者是單軸力(Uniaxial Stress)。至於也是透過應變驅動的扭卡效應，則是透過扭轉(Pure Torsion)的方式產生，但因為還有待進一步實證[7]，故不在此討論。一般認為壓卡效應是源自磁熱效應的延伸，涉及體積變化的磁結構轉變之巨磁熱材料會出現壓熱效應[8]，本質是外加靜壓對固態相變的調控作用，所以具有應用潛力在 multi-caloric 系統，例如靜壓輔助磁熱熱泵，儘管可在多種材料中觀察到壓卡效應，但其實用性需進一步證實。

絕熱溫度變化(ΔT_{ad})和等溫熵變(ΔS_t)是主要的衡量固態冷媒熱量效應的參數，如果這些參數之一很大，則熱量效應就大，對於製冷或製熱則希望這兩個參數在某些條件下都要大。以空間製冷的溫度變化跨距5~20 °K、空間製熱的溫度變化跨距20~40 °K、供給熱水的溫度變化跨距40~60 °K之不同應用分布評估[6]，如表1所示，不同類型固態冷媒能夠產生的絕熱溫度變化大小，以及在熱泵原型機的性能係數(Coefficient of Performance, COP)相對表現，可對應不同固態冷媒的應用範圍，當中電卡效應技術在原型機的評估是比較難在建築物空間中使用，而壓卡效應技術在原型機以模擬預測的狀況，有很大機會成為固態冷媒的新主流技術。



固態冷媒技術發展歷程



圖1、固態冷媒簡要技術發展歷程

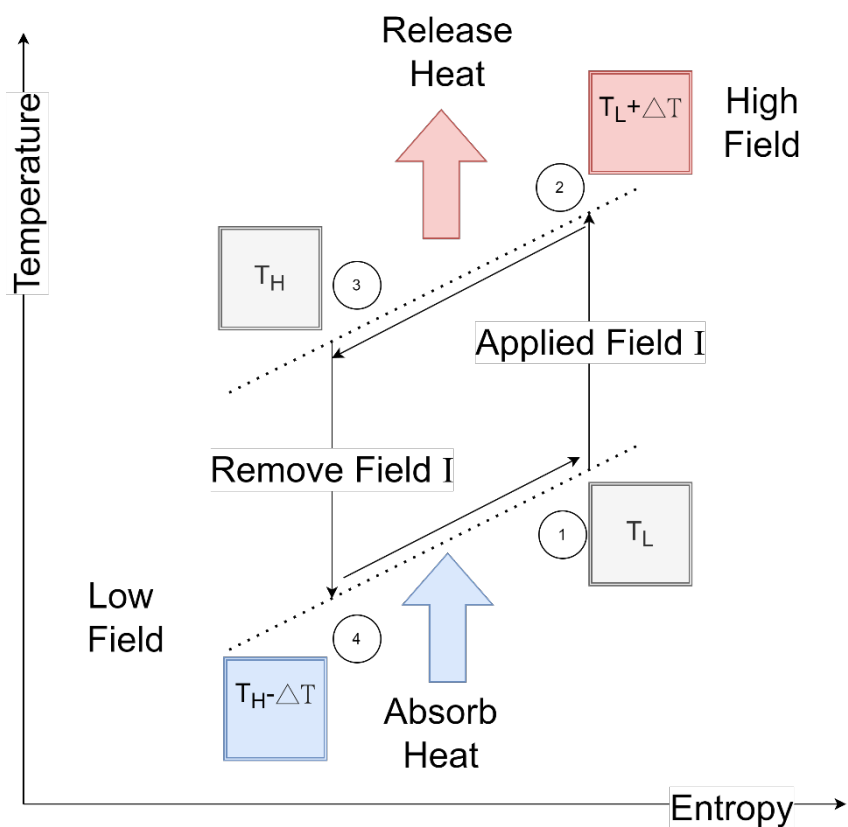


圖2、Caloric Brayton Cycle：I-caloric 效應的再生循環

表1、各類固態製冷效應、作用場、溫度變化在熱泵的表現對照[6]

I-caloric Effect	Applied Field	絕熱溫度變化 (K)	COP
Electro-caloric	Electric field	< 10	< 14
Magneto-caloric	Magnetic field	< 20	< 16
Elasto-caloric	Uniaxial stress	< 30	< 10
Baro-caloric	Hydrostatic pressure	~ 40 (模擬)	< 11(模擬)

第三章 壓熱效應固態冷媒技術現況

在製冷/熱裝置中若利用 SMA 獨特的壓熱效應，透過固體變形之方式有機會可取代傳統壓縮機驅動的空調和熱泵系統。當機械應力作用在 SMA 材料會發生固相到固相的馬氏相變換並將熱量排到周圍，由於這種相變是可逆的，SMA 材料隨後在返回其原始形狀時吸收熱量。如果系統是以 1 Hz 的頻率運轉，假設每年使用 6 個月和一天 12 個小時，在 10 年的壽命會產生超過 7800 萬個應力誘導相變[9]，疲勞壽命會是壓熱效應材料必須考量的技術突破，要能夠抵抗裂紋擴展，而疲勞壽命短也是使用 SMA 材料的一個潛在缺點。

在各種原型壓熱效應冷卻系統的實驗測試，各世代的作用機制設計有分拉伸(Tension)和壓縮(Compression)兩種型態，但以壓縮方式所得到的 COP 相對較佳[10]，因此壓熱效應的運作方式以壓縮循環為主。

目前壓熱效應中，以壓卡效應的材料表現較有機會與現有的商用流體冷媒競爭，壓卡材料有許多種類：彈性體(例如天然橡膠)、有機無機混成材料 (Organic-inorganic Hybrid Materials)、超離子導體 (Superionic Conductors)、塑膠晶體(Plastic Crystals)、形狀記憶合金和其他已經呈現熱效應的材料(特別是磁卡和彈卡材料)[6]。其中又以塑膠晶體的等溫熵變比傳統的固態相變製冷材料高出一個數量級，因而特別被稱為巨大壓卡效應(Colossal Baro-caloric Effect)。從壓卡材料的基本學理，當壓力變化 $p_0 \rightarrow p$ 誘導相變產生的過程會使材料的溫度產生變化，誘導相變以等溫熵變 ΔS_t 衡量，絕熱溫度變化以 ΔT_{ad} 評量，材料在相變前後會有體積的變化 ΔV_t (m^3/kg)，可用以下方程式來表達[11]：

$$\Delta S_t = \Delta V_t \left(\frac{dT_t}{dp} \right)^{-1}, \quad (1)$$

$$\Delta T_{ad} = \left| \frac{T_t \Delta S_{p_0 \rightarrow p}}{c_p} \right|. \quad (2)$$

其中， T_i 為相變溫度(°K)， p 為等靜壓(Pa)， dT_i/dp 為壓力靈敏度， c_p 為材料的定壓比容(J/(kg·K))。由式(1)可知，壓卡材料的特性需求會是相變溫度變化對壓力變化的靈敏度要小，小壓力可產生晶格變化具備巨大體積可壓縮性；絕熱溫度變化可由式(2)評估，但通常值會被高估。一般狀況施加壓力會讓材料體積縮小，若 $(dT_i/dp)^{-1} > 0$ ，相變過程會減少熵為正常壓卡效應；若 $(dT_i/dp)^{-1} < 0$ ，相變過程會增加熵為反常壓卡效應，會較為罕見。

近年壓卡效應之材料研究陸續有新的進展與突破，以下就相變溫度、壓力靈敏度、等溫熵變、絕熱溫度變化、驅動等靜壓力等主要性能參數，整理近年各參考文獻所匯集的重點數據資料如表2所示，其中第一列是以標準商用流體冷媒 R-134a 當作數量級上的對照，作為環保固態冷媒實用化進程的觀察比對。塑膠晶體材料是目前發現在等溫熵變最大的一類材料，與 R-134a 冷媒的數值相近，驅動力也相對比壓彈材料形狀記憶合金要低很多，但這類材料常有熱滯問題(Thermal Hysteresis)，導致相之間的轉變會有溫度偏移[12]，加上導熱係數不佳而限制了實際應用，尚有待突破。壓卡材料種類繁多，要能找出滿足可長期循環製冷/熱的材料並不容易，除了如表2的性能參數需要大的等溫熵變和絕熱溫度變化以及低的驅動壓力，還有抗疲勞壽命長、低熱滯、高熱導係數要滿足。

此外，壓熱材料的工作原理與傳統的冷媒氣液冷卻系統類似，都是利用壓力變化來進行熱量循環，但目前固相到固相的驅動壓力仍遠大於對氣體壓縮。壓卡製冷原型機設計之關鍵在於整合壓力加/卸載的機構和循環導引材料熱量的介質，以圖2的 Brayton 循環來看單級壓卡製冷循環系統，對照圖3原型概念機的系統，透過活塞壓力裝置產生液體等靜壓加壓於固體冷媒，狀態會從1絕熱等熵升溫至狀態2，活塞持續施壓維持壓力不變，泵浦將輸送熱量的液體透過熱交換導出熱量傳至高溫熱交換器，

散熱後會從狀態2降溫至狀態3；接著活塞壓力裝置對固體冷媒進行卸壓，狀態會從3絕熱等熵降溫至狀態4，同時將電磁閥切換管線迴路，再由原液體透過熱交換導出冷量傳至低溫熱交換器，吸熱後會從狀態4升溫至狀態1完成整個循環。

哈佛大學已建造出一個原型機可測試各種壓卡材料[13]，重要組件包含一個有三樣主要組成的元件：金屬管、固態冷媒、惰性液體(水或油)，另一組件是向液體施加壓力的液壓活塞。雖證明了壓熱材料金屬鹵化物鈣鈦礦(Metal-halide Perovskites)可以作為功能性冷媒，能把壓力變化轉化為完整的溫度變化循環，但也呈現了需要較低工作壓力和更好導熱性能之材料需求。

表2、各種壓卡材料的主要參數研究狀況

化合物	T_t [K]	dT/dp [K/GPa]	ΔS_t [J/(kg·K)]	ΔT_{ad} [K]	p [MPa]	材料類型
R-134a	310	-	520	-	1	HFC 流體
AgI	420	140	60	25	250	超離子導體
$\text{Fe}_3(\text{bntz})_6(\text{tcnset})_6$	318	250	120	2	260	自旋交叉
$[\text{TPrA}][\text{Mn}(\text{dca})_3]$	330	230	31	1	7	有機無機混成
$(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-(\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$	289.1	172	212	10	100	有機無機混成
$(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	350	94	510	10	250	塑膠晶體
$(\text{NH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	406.8	26	600	8	250	塑膠晶體

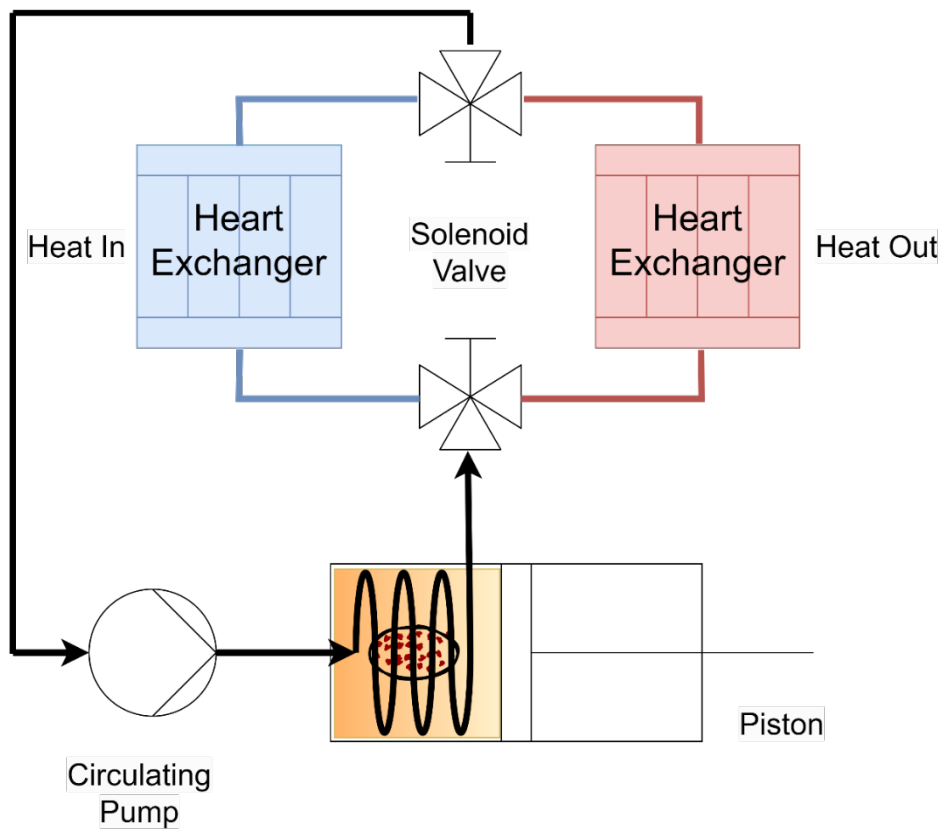


圖3、壓卡製冷系統原型機概念

第四章 結語

在全球皆為2050年實現淨零碳目標的背景下，除了提高設備的效率和性能之外，研究開發新的替代材料也是具體行動。在製熱/冷的技術探索中，冷媒也扮演關鍵的角色，目前的主流冷媒是能多次使用、壽命達10~30年的產品，但若未能妥善回收循環利用，洩漏逸散冷媒對環境所引發的危害也是長期影響。

固態冷媒是未來冷媒達到零 GWP 目標的重要方向之一，電熱、磁熱、機械熱等三類固態冷媒熱量技術的研究推進，以及建立可信賴的熱量效率測量方法，現階段仍需仰賴學界和業界之間的合作。而國內政府所資助的研究計畫也在2018年展開，是以形狀記憶合金之彈熱效應為開發方向。在材料領域推動能源轉型可以參考英國的戰略研究作法，藉由學術界、工業界和政府之間的合作來解決提升能源效率與減少溫室氣體排放所面臨的挑戰[14]。

參考文獻

- [1] 2023年排放差距報告，2023，聯合國環境規劃署。
- [2] 新世代冷媒發展現況，2017，經濟部能源署能源知識庫。
- [3] AR6 Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change，聯合國氣候變遷專門委員會。
- [4] P. J. von Ranke, “A microscopic refrigeration process triggered through spin-crossover mechanism,” *Applied Physics Letters*, 2017, 110(18), 181909.
- [5] B. Li, Y. Kawakita, S. Ohira-Kawamura et al. “Colossal barocaloric effects in plastic crystals,” *Nature*, 2019, 567, pp. 506–510.
- [6] H. Johra and C. Bahl, “Innovative heating and cooling systems based on caloric effects: A review,” *CLIMA 2022 Conference*, 2022.
- [7] G. Mei, J Li, D.Feng, D.Qian, and Z. Liu, “Twistocaloric Modeling of Elastomer Fibers and Experimental Validation,” *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(23), e2300275.
- [8] L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes et al., “Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy,” *Nature Mater*, 2010, 9, pp. 478–481.
- [9] W. Goetzler, R. Zogg, J. Young, and C. Johnson, “Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies,” *Navigant Consulting: Burlington, MA, USA*, 2014.
- [10] W. Goetzler, R. Shandross, J. Young, O. Petritchenko, D. Ringo, and S. McClive, “Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Commercial Building HVAC Systems,” *Navigant Consulting: Burlington, MA, USA*, 2017.
- [11] D. Boldrin, “Fantastic barocalorics and where to find them,” *Applied Physics Letters*, 2021, 118(17), 170502.



[12] A. Aznar, P. Negrier, A. Planes, et al., “Reversible Colossal Barocaloric Effects near Room Temperature in 1-Xadamantane (X=Cl, Br) Plastic Crystals,” Applied Materials Today, 2021, 23, 101023.

[13] <https://www.coolingpost.com/world-news/scientists-build-cooling-system-using-solid-refrigerants/>(資料擷取日期2024年8月)。

[14] Materials for the Energy Transition Roadmap: Caloric Energy Conversion Materials, Henry Royce Institute, 2020.