

Rene Helenius

KALORISET MATERIAALIT SEKÄ NIIDEN HYÖDYNTÄMINEN RAKENNUS- JÄÄHDYTYKSESSÄ

Opinnäytetyö

Talotekniikan insinööri

Talotekniikan perustutkinto

2023



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tutkintonimike	Talotekniikan insinööri
Tekijä/Tekijät	Rene Helenius
Työn nimi	Kaloriset materiaalit sekä niiden hyödyntäminen rakennusjäähdytyksessä
Vuosi	2023
Sivut	82 sivua, liitteitä 0 sivua
Työn ohjaaja(t)	Teemu Lahikainen

TIIVISTELMÄ

Tämä opinnäytetyö keskittyy tarkastelemaan kalorisen teknologian potentiaalia rakennusjäähdytyksessä sekä yleisesti talotekniikka-alalla. Opinnäytetyöaihe on omavalintainen, ja kiinnostus aihetta kohtaan on herännyt yleisestä kiinnostuksesta jäähdytysteknologiaa sekä energiatehokkuutta kohtaan. Aineiston tutkinnassa käytettiin abduktiivista päättelyä, jolloin työn tutkimuskysymykset rakentuivat teoriaohjautuvasti, jatkuvan aineiston sekä teorian vuoropuhelun pohjalta. Työn tutkimuskysymykset olivat seuraavat: Miksi tarvitaan vaihtoehtoinen tapa jäähdyttää? Mikä on kalorisen teknologian potentiaali jäähdytyksessä? Miten kalorista teknologiaa voidaan hyödyntää rakennusjäähdytyksessä? Mitkä ovat teknologian kriittiset haasteet? Mikä on kalorisen teknologian tulevaisuus? Tutkimusmenetelmänä on käytetty integratiivista kirjallisuuskatsausta, joka mahdollistaa empiirisen sekä teoreettisen tiedon samanaikaisen hyödyntämisen.

Opinnäytetyö muodostuu taustatieto-, teoria-, tutkimus- ja tulososuuksista. Opinnäytetyö aloitettiin tutkimalla nykyisen teknologian historiaa, jotta lukija saa kuvan teknologian kehittymisestä. Tämän jälkeen työssä kerrattiin kalorisen teknologian historia, jotta lukija saa kuvan teknologian nykytilasta. Teoriaosuudessa käytiin läpi kaikki kalorisen teknologian pääpointit sekä komponentit, jotta lukija kykenee ymmärtämään työn tuloksia paremmin. Tutkimusosuudessa tarkasteltiin tiedonhakuprosessia sekä tutkimustapaa. Tulososuudessa esitettiin vastaukset asetetuille tutkimuskysymyksille sekä pohdittiin saatujen tulosten vaikutusta teknologialle.

Tutkimustulosten perusteella nykyinen teknologia on riittämätön ylläpitää tulevaisuuteen johtuen nykyisten kylmäaineiden suurista GWP-arvoista. Kalorinen teknologia on tunnistettu lupaavimmaksi korvaajaksi nykyiselle teknologialle ja toisi lukuisia etuja verrattuna kompressorijärjestelmiin. Kalorinen teknologia mahdollistaisi ensimmäiset hiilineutraalit lämpöpumput, jotka samanaikaisesti olisivat vuototurvallisia, energiatehokkaampia, pienempiä, hiljaisempia sekä käyttöturvallisempia. Teknologia on edelleen hyvin uutta ja kärsii lukuisista haasteista, joihin vaaditaan ratkaisut ennen teknologian valjastamista yleiseen käyttöön.

Asiasanat: Kaloriset materiaalit, kaloriset ilmiöt, jäähdytys, lämpöpumppu, kylmäaineet

Degree title	Bachelor of Engineering
Author (authors)	Rene Helenius
Thesis title	Caloric materials, and their applications in residential cooling
Time	2023
Pages	82 pages, 0 pages of appendices
Supervisor	Teemu Lahikainen

ABSTRACT

This thesis focuses on examining the potential of caloric cooling technologies in residential cooling applications. The topic of this thesis was chosen due to a general interest in cooling technologies and energy efficiency. Abductive reasoning was utilized in the forming of the research questions. Abductive reasoning allows for continuous interaction between data and theory. The research questions are as follows: Why is an alternative cooling method required? What is the potential of caloric cooling? How could caloric cooling be utilized in residential applications? What are the critical challenges regarding caloric cooling? What does the future hold for this technology? The research method used an integrative literature review, allowing for simultaneous utilization of empirical and theoretical knowledge.

The thesis comprises sections on background information, theory, research, and results. It begins by exploring the history of current technology to provide readers with an understanding of its development. Following this, the history of caloric cooling as a technology is explained. The following theoretical section covers all the main points, and components of all the caloric technologies to facilitate a better understanding of the following results. The research section examines the information retrieval process and methodology. The result section presents answers to the set research questions and discusses the impact of the findings on the technology.

Based on the gathered results, current technology is inadequate for future sustainability due to the high global warming potential of current refrigerants. Caloric technologies have been identified as the most promising replacement for current cooling technologies, providing numerous advantages over compressor-based systems. Caloric cooling could enable the first carbon-neutral heat pumps, while simultaneously being more energy efficient, silent, smaller, and safer to operate than traditional systems. However, caloric technologies still face numerous challenges that need to be solved before the widespread adoption of caloric technologies for cooling.

Keywords: Caloric materials, caloric effect, cooling, heat pump, refrigerants

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	10
2	OPINNÄYTETYÖN TARKOITUS SEKÄ TUTKIMUSKYSYMYKSET.....	12
3	ILMASTOINNIN HISTORIA.....	13
3.1	Kylmäaineet.....	16
3.1.1	Ensimmäisen sukupolven kylmäaineet (1750–1930).....	16
3.1.2	Toisen sukupolven kylmäaineet (1930–1990).....	17
3.1.3	Kolmannen sukupolven kylmäaineet (1990–2010).....	19
3.1.4	Neljännän sukupolven kylmäaineet (2010-XXXX).....	21
4	KALORISTEN MATERIAALIEN HISTORIA.....	22
4.1	Magnetokalorinen ilmiö.....	23
4.2	Elektrokalorinen ilmiö.....	24
4.3	Elastokalorinen ilmiö.....	25
4.4	Barokalorinen ilmiö.....	26
5	KALORISEN TEKNOLOGIAN TOIMINTA & TEORIA.....	27
5.1	Termodynaaminen toimintaperiaate.....	27
5.2	Regeneraattori.....	30
5.3	Kaloristen ilmiöiden eri termodynaamiset prosessit.....	33
5.3.1	Carnot'n kiertoprosessi.....	33
5.3.2	Brayton kiertoprosessi.....	34
5.3.3	Ericsson-kiertoprosessi.....	37
5.3.4	Muut kiertoprosessit.....	38
5.4	Hystereesi.....	39
6	KALORISTEN MATERIAALIEN TEORIA.....	41
6.1	Magnetokalorinen ilmiö.....	41
6.1.1	Magnetokaloriset materiaalit.....	41
6.2	Elektrokalorinen ilmiö.....	43
6.2.1	Elektrokaloriset materiaalit.....	43

6.3	Elastokalorinen ilmiö.....	46
6.3.1	Elastokaloriset materiaalit.....	46
6.4	Barokalorinen ilmiö.....	47
6.4.1	Barokaloriset materiaalit.....	48
6.5	Monikalorinen ilmiö.....	49
6.5.1	Monikaloriset materiaalit.....	49
7	OPINNÄYTETYÖN MENETELMÄT.....	50
7.1	Integratiivinen kirjallisuuskatsaus menetelmänä.....	50
7.2	Aineiston hankinta.....	51
7.3	Tiedonhaku ja lähdekriittisyys.....	52
7.4	Aineiston arviointi.....	55
8	TULOKSET.....	57
8.1	Miksi tarvitaan vaihtoehtoinen tapa jäähdyttää?.....	57
8.2	Mikä on kalorisen teknologian potentiaali jäähdytyksessä?.....	58
8.3	Miten kalorista teknologiaa voidaan hyödyntää jäähdytyksessä?.....	60
8.4	Mitkä ovat teknologian kriittiset haasteet?.....	66
8.5	Teknologian tulevaisuus.....	69
9	POHDINTA.....	71
	LÄHTEET.....	73

SANASTO -----

- **Faasi (Phase)**

Faasi tarkoittaa aineen tilaa tai olomuotoa. Se voi muuttua riippuen ulkoisista tekijöistä, kuten vallitsevasta lämpötilasta tai paineesta. Esimerkiksi vesi voi yleisesti esiintyä nestemäisessä, kiinteässä tai höyryisessä olomuodossa. Aine siis pysyy samana joka faasissa, mutta sen ominaisuudet muuttuvat.

- **Faasimuutos (Phase transition)**

Faasimuutos tapahtuu, kun aine muuttaa nopeasti fyysisiä ominaisuuksiaan jonkin ulkoisen tekijän vaikutuksesta. Veden kiehuminen lämpötilan saavuttaessa 100 astetta on helppo esimerkki, yksinkertaisesta faasimuutoksesta. Kaloristen materiaalien kohdalla yksi esimerkki faasimuutoksesta on mm: ferromagneettisen materiaalin muuttuminen paramagneettiseksi. [1.]

- **Reversiibeli prosessi (Reversible process)**

Prosessi on reversiibeli, jos se voidaan palauttaa takaisin alkuperäiseen tilaansa ilman energiahäviöitä tai epäjatkuvuuksia [2].

Reversiibeli prosessi on ideaali prosessi, jossa termodynaaminen tasapaino säilyy koko prosessin ajan, siirtäen energiaa tehokkaasti järjestelmän ja ympäristön välillä. Tällainen prosessi toimii vertailukohtana muille prosesseille. Yksi reversiibeli prosessi, jota hyödynnetään käytännössä, on Carnot'n lämpökone, jolla on suurin mahdollinen hyötysuhde. Carnot'n konetta käytetään vertailukohtana laskettaessa termodynaamisten lämpökoneiden hyötysuhdetta. [2.]

- **Kenttä (Field)**

Kenttä kuvaa jotakin vuorovaikuttavaa voimaa tietyssä tilassa tai avaruudessa. Esimerkkejä yleisistä kentistä ovat mm: sähkökenttä sekä magneettikenttä. [3.]

- **Kriittinen piste/ilmiö (Critical point/critical phenomena)**

Kriittinen piste tai ilmiö, kuvastaa jotakin tiettyä, ainekohtaista ns. ”kriittistä olosuhdetta”, jossa järjestelmä on erityisen herkkä muutoksille. Kriittiset pisteet

liittyvät erityisesti faasimuutoksiin. Ilmiöt kuvastavat järjestelmän ominaisuuksien äkillisiä muutoksia, jotka tapahtuvat lähestyttäessä faasimuutoksen kriittistä pistettä. [3.]

- **Ensimmäisen asteen faasimuutos (First order phase transition)**

Ensimmäisen asteen faasimuutos on yleisin faasimuutoksen muoto. Ensimmäisen asteen faasimuutos tarkoittaa sitä, että faasimuutos tapahtuu suoraan, ilman mitään välivaihetta. Faasimuutos luokitellaan myös "ensimmäisen asteen muutokseksi", jos faasimuutosvaiheessa, systeemi joko sitoo tai vapauttaa energiaa. Tyypillisesti ensimmäisen asteen faasimuutos on yhteydessä entropian epäjatkuvuuteen, jossa systeemin entropia saattaa äkillisesti nousta. Esimerkki ensimmäisen asteen faasimuutoksesta on mm: veden sulaminen. [4.]

- **Jatkuva faasimuutos (Continuous phase transition)**

Käytetään myös nimeä "Toisen asteen faasimuutos". Jatkuva faasimuutos ei sisällä lainkaan latenttia lämpöä, eli faasimuutoksen tapahtuessa prosessin sisäinen lämpöenergia ei muutu lainkaan ja se säilyttää termodynaamisen tasapainonsa. Tämä ei kuitenkaan tarkoita, että jatkuva faasimuutos olisi aina reversiibeli prosessi. Suurena erona ensimmäisen asteen faasimuutokseen, toisen asteen faasimuutoksessa ei myöskään esiinny entropian epäjatkuvuutta, eli systeemi kykenee suorittamaan faasimuutoksen ilman huomattavaa taukoa tai häiriötä. [4.]

Jatkuvassa faasimuutoksessa tärkeässä osassa ovat myös "kriittiset ilmiöt tai pisteet", joita hyödyntämällä on mahdollista saavuttaa faasimuutos häiritsemättä systeemin termodynaamista tasapainoa. Esimerkki jatkuvasta faasimuutoksesta on mm: ferromagneettinen-paramagneettinen faasimuutos. [4.]

- **Hystereesi (Hysteresis)**

Hystereesi on ilmiö, jonka vaikutuksesta järjestelmässä tapahtuvat muutokset viivästyvät tai ovat riippuvaisia sen historiasta. Vaikka muutosta aiheuttava

voima poistetaan tai sen arvoa muutetaan, järjestelmän tila ei välittömästi seuraa sitä. Hystereesi myös voi aiheuttaa järjestelmän sisäistä kitkaa tai muita häviöitä. [5; 6]

Hystereesi on yksi merkittävimmistä tekijöistä käsiteltäessä kalorisia ilmiöitä, edellä mainittujen häviöiden vuoksi. Hystereesin ilmeentymistä, kalorisia materiaaleja hyödyntävässä laitteessa, voi pudottaa laitteen termodynaamista hyötysuhdetta erittäin paljon. [5; 6.]

- **Entropia (Entropy)**

Entropia kuvaa epäjärjestyksen määrää järjestelmässä. Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaan, aina kun energiaa siirretään tai muutetaan, entropia kasvaa. Sääntö myös määrittää sen, että suljetussa systeemissä entropia voi ainoastaan pysyä samana tai nousta, mutta ei ikinä laskea. Termodynamiikan toinen pääsääntö myös kuvaa luonnon tendenssiä siirtyä kohti suurempaa epäjärjestyä. [7.]

Entropiaa voidaan hyödyntää lämpötilanmuutosten ilmaisussa, hyödyntäen epäjärjestyksen sekä lämpöenergian yhteyttä. Jos systeemiin lisätään lämpöenergiaa, muuttuvat systeemin sisäisten hiukkasten liikkeet sattumanvaraisemmiksi tai epäjärjestäytyneimmiksi, eli järjestelmän entropia kasvaa. [7.]

- **Curien lämpötila (Curie temperature)**

Kuvastaa lämpötilaa, jossa normaalisti magneettinen materiaali, kokee äkillisen muutoksen magneettisissa ominaisuuksissaan. Materiaaleilla on jokin tietty Curien lämpötila, jonka ylittyessä materiaali muuntuu ferromagneettisesta paramagneettiseksi. Lämpötilan laskiessa alle Curie lämpötilan, materiaalin magneettiset momentit uudelleenjärjestyvät ja materiaali saa takaisin aiemmat magneettiset ominaisuutensa. [8.]

- **Kalorinen ilmiö (Caloric effect)**

Kalorinen ilmiö, kuvaa jonkin kalorisen materiaalin kokemaa lämpötilanmuutosta, kun materiaali altistetaan jonkin ulkoisen voiman tai kentän vaikutuksen alaiseksi, sekä materiaalin kykyä palautua alkuperäiseen tilaansa, kun vaikuttava voima kytketään pois päältä. [5.]

- **Eksergia (Exergy)**

Eksergiaa käytetään kuvaamaan energian työhön kykenevää osuutta. Eksergiolla voidaan myös kuvata järjestelmän vaatimaa minimityötä, joka vaaditaan jonkin tietyn tilan saavuttamiseksi. Eksergia auttaa havainnollistamaan energian muunnoksen tehokkuutta ja hyötysuhdetta eri prosesseissa. [9.]

- **Hyötysuhdeluku (Figure of merit)**

Termi kuvaa jotakin mitta-asteikkoa tai mittalukua, jolla voidaan mitata jonkin järjestelmän, laitteen tai tietyn komponentin suorituskykyä tai tehokkuutta tietyssä tarkoituksessa. Esimerkkejä hyötysuhdeluvuista ovat mm: TEC, RC, NRC, COP. [57.]

- **Intensiivinen ja ekstensiivinen (Intensive & extensive)**

Intensiivinen, kuvaa järjestelmän ominaisuutta, joka ei ole riippuvainen järjestelmän koosta tai massasta [10.]

Extensiivinen tai laajuusperusteinen, kuvaa järjestelmän ominaisuutta, joka on suoraan verrannollinen järjestelmän kokoon tai massaan. [10.]

1 JOHDANTO

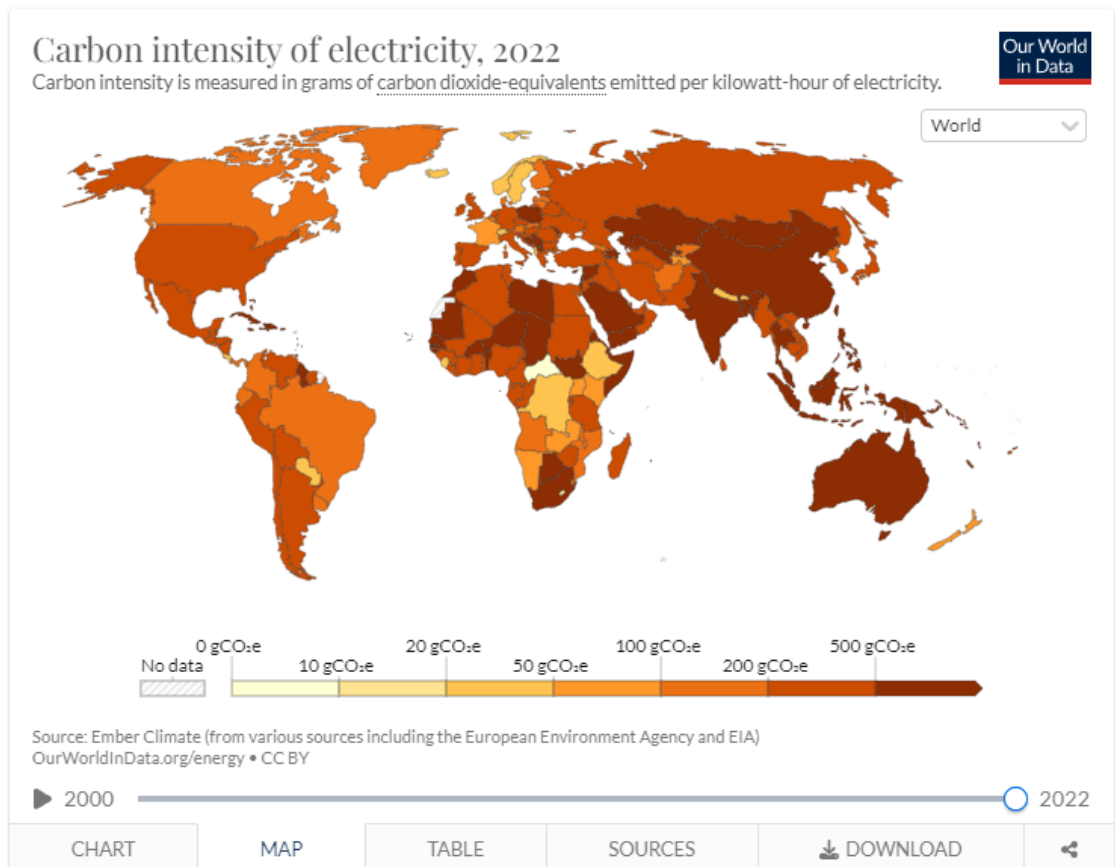
Maaillan väkiluvun on ennustettu kohoavan lähes 10 miljardiin vuoteen 2050 mennessä. Tämä tarkoittaa, että nykyisen jäähdytysteknologian on jatkuvasti pidettävä enemmän ihmisiä, rakennuksia sekä tarvikkeita viileänä. Suurinta kasvua väkiluvussa tulevat kokemaan Aasian maat, joissa samaan aikaan talous sekä yleinen elintaso näkevät suurta kasvua. Tämä tarkoittaa sitä, että yhä useammat haluavat päästä pakoon lämpöä omaan viileään kotiinsa. [11.]

Nykypäivänä jäähdytys kattaa yli 10 % kaikesta energiasta mitä kulutamme, ja tämän luvun on ennustettu nousevan jopa kolminkertaiseksi vuoteen 2050 mennessä. Tämän hetken parhaimpia tapoja viilentää asuntoja ovat erilaiset kylmäainekiertoiset lämpöpumput. Nykyiset lämpöpumput ovat hintatehokkaita sekä onnistuvat annetussa tehtävässään hyvin saavuttaen hyväksyttäviä COP-arvoja. Perinteisten kylmäainekiertoon perustuvien lämpöpumppujen kehitys on kuitenkin alkamassa laantua, sillä laitteet on jo optimoitu niin ääriarjoilleen että niissä ei pian ole mitään missä voitaisiin parantaa. Kylmäaineissa ollaan myös saapumassa pisteeseen, jossa lämmönsiirto-ominaisuuksiltaan tehokkaimmat mahdolliset aineet on jo löydetty ja jatkuvasti kiristyvät kylmäaineita koskevat rajoitteet vaikeuttavat uusien toimivien aineiden kehittämistä. [12; 13.]

Nykyisten kylmäainekiertoisten lämpöpumppujen rajoittavana tekijänä on ehdottomasti itse kylmäaineet. Lämmönsiirto-ominaisuuksiltaan tehokkaimmat kylmäaineet ovat erittäin potentteja kasvihuonekaasuja, ja niiden käyttöä tullessaan jatkuvasti vähentämään siihen pisteeseen saakka, ettei pian voida käyttää muita kuin luonnollisia kylmäaineita, kuten propaania, hiilidioksidia, ammoniakkia sekä isobutanolia. Nämä luonnolliset kylmäaineet taas kärsivät heikommista lämmönsiirto-ominaisuuksista sekä ovat usein myös helposti syttyviä. Kylmäainepohjaiset lämpöpumput voivat nykyään saavuttaa jopa 4,5 COP-arvoja, joka ei valitettavasti ole riittävän suuri, jos halutaan päästä vaa-dittuihin päästötavoitteisiin. [14; 15.]

Kuten aiemmin mainittiin, Aasian maiden yleinen elintaso jatkaa nousuaan ja yhä useampi ihminen haluaa kotiinsa lämpöpumpun. Kuvasta 1 voidaan todeta, että juuri näissä Aasian maissa sähkönhilijalanjälki on suurimmillaan, ja

esimerkiksi Kiina päästää 531 grammaa hiilidioksidia ilmakehään tuottaessaan yhden kilowatin sähköenergiaa. Jos globaalia uusiutuvan ja vähähiilisen sähkön tuotantoa ei onnistuta vähintään kolminkertaistamaan lähivuosikymmeninä, yhdistettynä jäähdytykseen käytettävän energian jatkuvaan kasvuun, voimme odottaa globaalisti nousevia lämpötiloja sekä yleistä ilmanlaadun huononemista. [16.]



Kuva 1. Eri maiden keskimääräiset hiilidioksidipäästöt yhtä kWh kohden [16]

”Mitä enemmän jäähdytämme rakennuksiamme, sitä enemmän päästämme kasvihuonekaasuja ilmakehään ja kulutamme energiaa. Joka vuorostaan lämmittää planeettaa entisestään, joka lisää tarvetta jäähdyttää rakennuksia entistä enemmän.”

Äskeisellä lainauksella kuvataan ”Ilmastointiparadoksi”-nimistä ilmiötä. Olemme parasta aikaa mahdollistamassa tätä planeetalle tuhoisaa ilmiötä, eivätkä nykyiset jäähdytystavat ole riittävän ympäristöystävällisiä ylläpitää lopptomasti. Jos onnistumme hyödyntämään kalorisia materiaaleja niiden täydessä potentiaalissaan, meillä on mahdollisuus irtaantua tästä paradoksista ja

hidastaa ilmastonmuutosta huomattavasti samalla säilyttäen jäähdytyksen sellaisena, kuten olemme siihen tottuneet. [17.]

2 OPINNÄYTETYÖN TARKOITUS SEKÄ TUTKIMUSKYSYMYKSET

Tämän opinnäytetyön tarkoitus on tuoda esille tätä hyvin uutta teknologiaa, ymmärrettävässä muodossa, ja luoda lukijalle käsitys kaloristen materiaalien potentiaalista erilaisissa taloteknisissä sovellutuksissa keskittyen kuitenkin jäähdytyskäyttöön. Opinnäytetyön tavoitteena on saada luotua lukijalle perustava ymmärrys teknologiasta, sovellutuksista sekä teknologian haasteista.

Opinnäytetyön pääasiallisina tutkimuskysymyksinä ovat:

1. Miksi tarvitaan vaihtoehtoinen tapa jäähdyttää?
2. Kalorisen teknologian potentiaali jäähdytyksessä?
3. Miten kalorista teknologiaa voidaan soveltaa rakennusjäähdytyksessä?
4. Mitkä ovat kalorisen teknologian kriittiset haasteet?
5. Mikä on kalorisen teknologian tulevaisuus?

Ennen tutkimuskysymyksiin vastaamista työssä käydään läpi kattavasti yleinen ilmastoinnin, kylmäaineiden sekä kalorisen teknologian historia, jotta lukija saa kuvan jäähdytysteknologian yleisestä kehityksestä, kompressoripohjaisten laitteiden kohtaamista ongelmista sekä uusien kylmäaineiden luomista haasteista. Ennen kysymyksiin vastaamista, opinnäytetyössä tullaan myös kuvailemaan kalorisen teknologian yleistä teoriaa, eri kaloristen teknologioiden käyttämiä materiaaleja sekä näiden yleistä toimintaa.

Tämä opinnäytetyö myös toimii ensimmäisenä suomeksi kirjoitettuna artikkeleina/työnä, jossa käsitellään kalorista teknologiaa, joten osa tässä työssä käytetystä sanastosta saattaa muuttua ajan myötä teknologian noustessa yleiseen tietoisuuteen. Opinnäytetyön ohjaajana on toiminut Teemu Lahikainen.

3 ILMASTOINNIN HISTORIA

Ilmastointi on yksi ihmiskunnan merkittävimmistä keksinnöistä. Jo muinai-
sessa Egyptissä ihmiset kehittivät erilaisia tapoja pitää rakennuksensa viileinä.
He käyttivät muun muassa viuhkoja yhdessä vedellä täytettyjen saviruukkujen
kanssa, märkiä kaisloja ikkunoiden edessä sekä rakensivat altaita ja lähteitä
rakennuksiinsa. Jo tuhansia vuosia sitten ihmiset ovat ymmärtäneet liikkuvan
veden sekä veden haihtumisen tuoman viilentävän tunteen. Näillä tavoilla luo-
ttiin ensimmäiset passiiviset ilmastointisysteemit. Antiikin kreikkalaiset kehitti-
vät näitä tekniikoita ja laskivat vettä akvedukteistaan asukkaiden seinien lä-
vitse, samalla jäähdyttäen rakennuksia. [18; 19.]

Vuonna 1756 William Cullen osoitti ensimmäistä kertaa keinotekoisen jäähdy-
tyksen toimivuuden luomalla laitteen, joka hyödynsi dietyylieetteriä kylmäai-
neena. Laite hyödynsi tyhjiötä, jossa eetterin kiehumispiste aleni alle huone-
lämpötilan laitteen sisäisen paineen madaltumisen vuoksi. Eetterin haihtuessa
se samalla sitoi ympäristöstään lämpöenergiaa jäähdyttäen ympäröivää tilaa.
[20.]

Ensimmäisen toimivan jäähdytyslaitteen rakensi amerikkalainen Jacob Per-
kins, vuonna 1834. Kuvassa 2 esitelty Perkinsin rakentama sekä patentoima
jääkaappi, joka toimi ensimmäisenä laitteena, joka hyödynsi höyrystymistä ja
puristamista hyväksi jäähdytystarkoituksessa. Prototyypijääkaappi käytti
myös kylmäaineenaan dietyylieetteriä sen alhaisen kiehumispisteen vuoksi.
[20; 21.]



Kuva 2. Jacob Perkinsin jääkaappiprototyyppi [21]

10 vuotta Perkinsin prototyypin jälkeen amerikkalainen lääkäri John Gorrie, kehitti ensimmäisen, kuvassa 3 esitellyn jäähdytyslaitteen, jonka käyttötarkoitus oli tilajäähdytys. Gorrie toimi lääkärinä aikaan, jolloin keltakuume oli erittäin suuri huolenaihe ja sairaita oli paljon. Hän halusi madaltaa kuumeesta kärsivien potilaiden kehonlämpöä, joten hän päätyi parantelemaan vuonna 1804 Oliver Evans'in kehittelemää jäähdytyskoneen prototyyppiä. Gorrien kehittämä systeemi toimi hyvin, mutta laitteesta edelleen puuttui kunnan kylmäaine, jotta laitetta olisi voitu hyödyntää sen täydessä potentiaalissa. Gorrien jäähdytyslaitetta käytettiin kaikkien jäähdytyskoneiden perustana aina 1900-luvun alkuun saakka. [20; 22.]



Kuva 3. John Gorrien jäähdytyslaite [25]

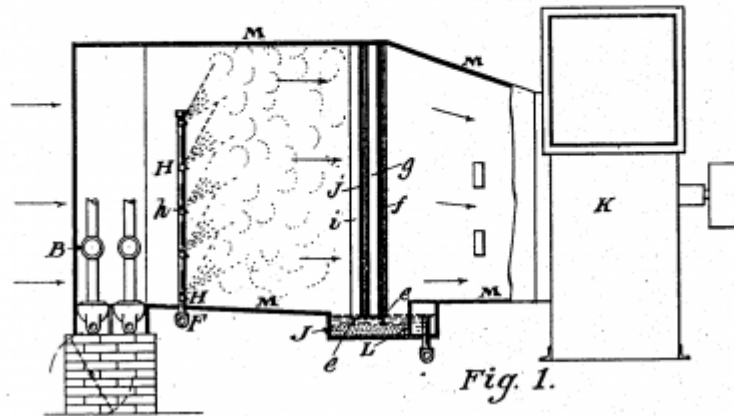
Todellinen läpimurto jäähdytystekniikassa tapahtui vuonna 1902, kun 25-vuotias, vastavalmistunut insinööri Willis Carrier sai pyynnön Sackett & Wilhelms-nimiseltä painotalolta. Painamo kärsi ongelmista korkean ilmankosteuden, rypistyvien paperien sekä korkean lämpötilan takia sivuilta valuvan musteen kanssa. Carrier ryhtyi yhdessä Buffalo Forgen kanssa suunnittelemaan laitetta, josta tulisi maailman ensimmäinen ilmankosteutta sekä lämpötilaa hallitseva ilmastointilaitte. Ensimmäiset jäähdytysputket, puhaltimet, kanavat, lämmittimet sekä suutinputket asennettiin paikoilleen saman vuoden kesänä. Järjestelmään lisättiin kompressori vuoden 1903 alussa varmistamaan järjestelmän riittävyys kesäkuukausina. Järjestelmä kykeni pitämään ilmankosteuden tasaisessa 55 %:ssa. Laitteen jäähdytysvaikutus vastasi 50 000 jääkilon sulatusta päivittäin. [26.]

Kuvassa 4 esitellyn Carrierin jäähdytyslaitteen piirroksissa on merkitty päivämäärä, jonka perusteella voidaan todeta, että moderni ilmastointi syntyi teknologiana tarkalleen 17.7.1902.

No. 808,897.

PATENTED JAN. 2, 1906.

W. H. CARRIER.
 APPARATUS FOR TREATING AIR.
 APPLICATION FILED SEPT. 16, 1904.



Kuva 4. Willis Carrierin ilmastointilaitteen piirustus [27]

Carrierin maailmaa muuttavan luomuksen jälkeen laitteiden toimintaperiaate on pysynyt nykypäivään samana, vaikka parannuksia laitteisiin sekä menetelmiin on tehty. Eräs merkittävimmistä parannuksista Carrierin jäähdytyslaitteeseen tehtiin vuonna 1905 ranskalaisen professori Abbe Audiffren'in johdolla, joka kehitti ensimmäisen hermeettisesti suljetun jäähdytyslaitteen. [21.]

3.1 Kylmäaineet

J. Calm kuvaili llähitulevaisuuden kylmäaineita käsittelevässä paperissaan kylmäaineiden kehittämisprosessia "sukupolvilla", ja mielestäni tämä kertomistapa toimii tässä sovellutuksessa hyvin [83].

3.1.1 Ensimmäisen sukupolven kylmäaineet (1750–1930)

Ensimmäisissä dokumentoiduissa kokeiluissa, joissa pyrittiin kehittämään toimivia jäähdytyslaitteita, käytettiin usein dietyylieetteriä sen matalan kiehumispisteen sekä helpon saatavuuden vuoksi [28].

Benjamin Frankin, William Cullen sekä Jacob Perkins, joita kaikkia voidaan sanoa kylmätekniikan pioneereiksi, käyttivät kokeissaan sekä laitteissaan dietyylieetteriä.

Muita ensimmäisen sukupolven merkittäviä kylmäaineita olivat ammoniakki, rikkidioksidi, hiilidioksidi sekä hiilivedyt. Ensimmäisinä kylmäaineina usein toimivat aineet, joita oli helppo hankkia ja jotka toimivat sen ajan laitteissa. Kylmäaineilla ei ennen 1930-lukua ollut minkäänlaisia rajoituksia, ja ensimmäisen sukupolven kylmäaineiden käyttöä rajoitti ainoastaan sen ajan kylmätekniiikan pioneerien kekseliäisyys. [29; 30.]

3.1.2 Toisen sukupolven kylmäaineet (1930–1990)

1920-luvulla jääkaapit tulivat erittäin suosituiksi, ja niistä tuli käytännössä ”joka kodin” kodinkoneita. Näissä jääkaapeissa kylmäaineena käytettiin yleisesti joko rikkidioksidia, metyylikloridia tai ammoniakkaa. Useiden 1920-luvulla tapahtuneiden kuolonuhreja vaatineiden metyylikloridivuotojen vuoksi DuPont, General Motors sekä Frigidaire aloittivat yhteisen tutkimuksen löytääkseen turvallisempia kylmäaineita, jotta vastaavilta tapaturmilta voitaisiin välttyä. [30; 29.]

Vuonna 1928 General Motorsin insinööri Thomas Midgley, Jr onnistui syntetisoimaan ensimmäisen CFC-kaasun, joka oli triklorofluorometaani (R-21). R-21-kaasua seurasivat pian myös R-12 sekä R-11. CFC tulee sanoista ”Chlorine-Fluorine-Carbon”, ja niitä kutsutaan yleisesti myös nimellä *freonit*. Freonit ovat luonteeltaan myrkyttömiä sekä palamattomia. CFC-kylmäaineet saavuttivat nopeasti yleistä kiinnostusta, ja lukuisien sovellutusten jälkeen näitä aineita alettiin suositteluun aikaisempien kylmäaineiden sijaan. Carrier käytti CFC-11-kylmäainetta vuonna 1932 rakentamassaan, maailman ensimmäisessä itsenäisessä kodin ilmastointilaitteessa. [30; 29; 31.]

CFC-kaasut mahdollistivat ihmisten asumisen paikoissa, joissa ei olisi voitu asua ilman ilmastointia. CFC-kylmäaineet mahdollistivat edulliset sekä tehokkaat ilmastointilaitteet, joita kuka tahansa pystyi ostamaan. Ajan kuluessa CFC:iden käyttöturvallisuuteen liittyviä ominaisuuksia alettiin pikkuhiljaa kirsittämään ja tarkkailemaan. Ensimmäiset kylmäainestandardit olivat enemmänkin suosituksia, mutta myös joitakin pakollisia sääntöjä CFC-kylmäaineiden

käyttöön luotiin. ASHRAE-standardi on esimerkiksi yksi ensimmäisistä sitovista kylmäainestandardeista. Standardia on rakennettu useiden vuosien ajan tarkemmaksi ja tarkemmaksi, ja se on edelleen käytössä Yhdysvalloissa. [31.]

CFC-kylmäaineet toimivat erinomaisina alustoina kehittää kylmäteknikkaa paremmaksi, ja ne ehdottomasti tekivät osansa mahdollistaakseen miljoonien ihmisten selviytymisen trooppisissa ilmastoissa. 1980-luvulle saakka CFC-aineita käytettiin kaikkialla mukaan lukien siivoustarvikkeissa, vaahtomuoveissa sekä ponnekaasuina hygieniatuotteissa. [29.] CFC:t olivat tämän ajan ihmeaineita, joita kyettiin hyödyntämään todella monissa eri sovellutuksissa.

Mutta kuten sanonta kuuluu: "Jos jokin kuulostaa liian hyvältä, se luultavasti on sitä".

Samoihin aikoihin, kun CFC:iden käyttö oli suurimmillaan, tutkijat alkoivat tarkastelemaan niiden vaikutuksia ilmakehään ja järkyttyivät. Miltei kaikki tähän saakka tuotetusta ja ilmakehään vapautuneesta R-11- sekä R-12-kaasuista oli edelleen ilmakehässä tuhoamassa otsonikerrosta. Tämä havainto ei kuitenkaan saanut ihmisiä luopumaan näistä aineista, vaan niiden käyttöä sekä tuotantoa jatkettiin edelleen. Vasta vuoden 1985 Wienin yleissopimuksen jälkeen ryhdyttiin konkreettisiin toimiin reguloimalla CFC:iden tuotantoa. Hyvin pian kokouksen jälkeen J.C.Farman havaitsi Antarktiksensa kokoisen "aukon" otsonikerroksessa. Lisätutkimusten jälkeen voitiin todeta, että otsoniaukko oli syntynyt CFC:iden sisältämän kloorin vuoksi ja suurentuessaan olisi vaarantanut miljoonien ihmisten sekä monien ekosysteemien olemassaolon. Tämä havainto toimi alkutekijänä vuoden 1987 Montrealin sopimukselle. [30; 29; 31.]

Montrealin sopimusta voitaisiin kutsua yhdeksi historian vaikuttavimmista sekä tärkeimmistä sopimuksista, ja sillä on ollut suora vaikutus jokaisen eliön sekä organismin elämään ja olemassaoloon. Montrealin sopimus on myös historian ensimmäinen sopimus, joka on saanut täysin yksipuoleista tukea kaikilta Yhdistyneiden Kansakuntien (YK) jäsenmailta, koko sen olemassaolon ajan. Sopimuksen ensimmäisessä versiossa määrättiin maailmanlaajuinen 50 % pienennys CFC-aineiden tuotantoon, mutta alkuperäistä sopimusta seuranneet

lisäykset laajensivat tämän kiellon koskemaan kaikkea CFC-tuotantoa. Tuotantokielto ei ollut kuitenkaan välitön, vaan tarkoituksena oli pienentää CFC tuotanto vaiheittain noltaan vuoteen 1996 mennessä. [29; 31; 32; 32.]

NASA:n, vuonna 2009 tekemässä simulaatiossa selvitettiin Montrealin sopimuksen vaikutusta otsonikerrokseen. Kokeessa simuloitiin hypoteettista, vuoden 2065 otsonikerrosta, jos CFC-tuotantoa ei olisi ikinä alettu säännöstellämään. Simulaatiossa selvisi, että maapallon keskimääräinen UVI olisi ylittänyt lukeman 25 vuoteen 2065 mennessä. Pienenä huomiona voidaan mainita, että Ilmatieteenlaitos suosittelee auringolta suojautumista, jos UVI ylittää lukeman 3. Tämän luokan UV-säteily olisi polttanut ihon pahasti jo muutamassa minuutissa. Massiivisesti lisääntynyt UV-säteily olisi tällä ”vaihtoehtoisella aikajanelalla” myös lisännyt globaalien ihosyöpätapauksien määriä useilla miljardeilla johtaen satoihin miljooniin kuolemiin. Montrealin sopimus mahdollisti sen, ettemme joutuneet kokemaan tätä kohtaloa. Sopimus myös mahdollistaa otsonikerroksen täyden palautumisen 2000-luvun puoliväliin mennessä. [29; 32; 33.]

3.1.3 Kolmannen sukupolven kylmäaineet (1990–2010)

Tässä vaiheessa tulee tietää ODP-arvojen sekä GWP-arvojen ero. ODP tulee sanoista **O**zone **D**epletion **P**otential, kun taas GWP tulee sanoista **G**lobal **W**arming **P**otential. ODP kuvaa sitä, kuinka tehokkaasti jokin aine tuhoaa otsonikerrosta. GWP kuvaa sitä, kuinka paljon jokin aine sitoo lämpöenergiaa ilmakehään. Aineen GWP-arvo kertoo, paljonko yksi kilo jotakin tiettyä kaasua sitoo lämpöä suhteessa yhteen kiloon hiilidioksidia. Esimerkiksi R410A-kylmäaineen GWP-arvo on 2088. Tämä tarkoittaa, että yksi kilo R410A-kylmäainetta ilmakehässä vastaa kasvihuonepäästöiltään 2088 kiloa hiilidioksidia.

Montrealin sopimuksen myötä kylmäala pakotettiin pikaisiin toimiin uusien kylmäaineiden kehittämisen kanssa. R-134a sekä R-123 oli luokiteltu mahdolliseksi CFC-kylmäaineiden korvaajiksi jo monia vuosia aiemmin, mutta tällöin tarvetta muutokseen ei vielä ollut. Uusilla kehitettävillä kylmäaineilla oli aiempiin verrattuna todella tarkat kriteerit koskien niiden ominaisuuksia. Näiden uusien kylmäaineiden täytyi olla mm. täysin myrkyttömiä, palamattomia, halpoja

sekä tärkeimpänä niiden ODP-arvojen täytyi olla 0. M. McLinden sekä D. Didion ryhtyivät töihin etsimään mahdollisia kylmäaineyhdistelmiä monien satojen eri kemikaalien joukosta. Tutkimuksen lopputuloksena saatiin 51 mahdollista kylmäainekandidaattia, jotka vastasivat kaikkia annettuja kriteerejä. Kemiallisten sekä termodynaamisten kokeiden sekä vertailujen jälkeen tultiin lopputulokseen, että HFC:t eli **H**ydrogen-**F**luorine-**C**arbon (fluorihiiivedyt) omasivat eniten potentiaalia toimia halutulla tavalla. Tutkimuksella onnistuttiin myös löytämään termodynaamisilta ominaisuuksiltaan vastaavia HFC-kylmäaineita, joilla voitiin korvata vanhojen järjestelmien käyttämät CFC-kylmäaineet. HFC-kylmäaineet tulisivat toimimaan meidän ”kolmannen sukupolven” kylmäaineina. Nykyään yleisimmät käytetyt kylmäaineet ovat kaikki HFC-kylmäaineita, ja näihin sisältyvät esimerkiksi R134A, R404A, R410A sekä R32. [29; 32.]

Syy, miksi HFC-kylmäaineet ovat vähemmän vaarallisia ympäristölle, löytyy niiden molekyyliarakenteesta. HFC-kylmäaineet sisältävät vetyä, joka nopeuttaa niiden hajoamista ilmakehässä. CFC-kylmäaineiden suurin vaarantekijä otsonikerrokselle oli niiden sisältämä kloori, jota ei HFC-kylmäaineissa myöskään ole. Vaikka HFC:iden ODP-arvot ovatkin 0, on niillä silti erittäin korkeat GWP-arvot. [34.]

HFC-kylmäaineet ratkaisivat otsonikatoon liittyvät ongelmat, mutta olivat edelleen todella potentteja kasvihuonekaasuja. Vuonna 2005 voimaan astunut Kioton Sopimus toimi ensimmäisenä lisäyksenä YK:n ilmastonsuojelun puitesopimukseen. Tämä sopimus velvoitti kaikkia sopimuksen ratifioineita teollisuusmaita vähentämään kasvihuonepäästöjään, vuosien 2008 ja 2012 aikana 5,2 %:lla alle vuoden 1990 päästötasojen. Kioton sopimus onnistui vähentämään kasvihuonepäästöjä vuosien 2008–2012 välillä, mutta vaikutukset jäivät suhteellisen pieniksi, sillä Kiina tai Yhdysvallat eivät olleet ratifioineet sopimusta. Kioton sopimus korvattiin vuonna 2016 voimaan astuneella Pariisin Ilmastopöytäkirjalla, joka saavutti kaikilta YK:n jäsenmailta ratifioinnin. Pariisin ilmastopöytäkirjan tavoitteena on pitää lämpötilan nousu alle 1,5 asteessa. Euroopassa määrävänä tekijänä toimii vuonna 2015 voimaan astunut EU:n F-kaasuasetus, joka määrittää GWP-arvon ylärajan käytetyille kylmäaineille. Sopimusten myötä HFC-kylmäaineiden valmistus tullaan lopettamaan vuoteen 2030 mennessä. [30; 29; 34; 35; 36; 37; 38.]

HFC-kylmäaineiden korkeisiin kasvihuonepäästöihin on pyritty löytämään ratkaisua hyödyntämällä erinäisiä, todella pienen GWP-arvon omaavia kylmäaineita. Esimerkkejä näistä pienipäästöisistä kylmäaineista ovat mm: R290, R600a, R744 sekä R717, jotka ovat kaikki luonnollisia kylmäaineita, joilla on todella pienet GWP-arvot, mutta kärsivät muissa ominaisuuksissaan, kuten käyttöturvallisuudessaan tai lämmönsiirtotehokkuuksissaan. [30; 29; 37.]

3.1.4 Neljännen sukupolven kylmäaineet (2010-XXXX)

Kylmäaineala on joutunut uusien asetusten sekä määräysten vuoksi kehittämään uusia kylmäaineita, joilla on mahdollisimman pienet ODP- ja GWP-arvot sekä joita voidaan käyttää suorina korvikkeina nykyisissä järjestelmissä. Perinteisten kylmäaineiden saralla eniten potentiaalia on havaittu olevan erinäisillä HFO-kaasuilla. HFO tulee sanoista Hydro-Fluoro-Olefin, ja ne ovat osittain halogenoituja, fluoria sisältäviä hiilivetyjä. HFO-kylmäaineet koostuvat samoista atomeista kuin HFC-kylmäaineet. Näiden kahden kylmäaineluokan välillä suurimpana erona kuitenkin on, että HFO-kylmäaineet koostuvat tyydyttämättömistä orgaanisista yhdisteistä, joka selittää niiden pienet GWP-arvot sekä helpon syttyvyyden. [30; 37; 39; 40; 41.]

HFO-kylmäaineet ovat vielä suhteellisen uutta teknologiaa, ja mainittavia tämän luokan kylmäaineita ovat ainoastaan R1234yf sekä r1234ze. HFO-kylmäaineita rajoittaa myös niiden haastava valmistusprosessi. [30.]

Trifluorietikkahappo (TFA(A)) on helposti veteen liukenevaa, vahvasti syövyttävää sekä hapanta nestettä, joka on erityisen myrkyllistä vesikasveille. Uudet tutkimukset osoittavat, että HFO-kaasujen hajotessa ilmakehässä tuottavat ne miltei 100 % painonsa verran TFA:ta, joka vuorostaan kulkeutuu ilmakehästä takaisin maanpinnalle ja vesistöihin. TFA:ta on erityisen vaikeaa suodattaa juomavedestä sen liukenemiskyvyn vuoksi. Tehdyt simulaatiot osoittavat, että esimerkiksi R134a:n täysi korvaus R1234yf-kylmäaineella johtaisi 33-kertaiseen globaalien TFA-tasojen nousuun, joka vaikuttaisi suuresti vesikasveihin ja varsinkin leviin, jotka ovat maailman tärkeimpiä hiilinieluja. [42; 43.]

4 KALORISTEN MATERIAALIEN HISTORIA

Vastatakseen nykyisten nestemäisten kylmäaineiden ongelmiin jo 1980-luvulta lähtien tutkijat ovat selvittäneet erilaisia kiinteän olomuodon vaihtoehtoja perinteisen kylmäainekiertoon perustuvan järjestelmän tilalle. Näihin kiinteän olomuodon lämpöpumppeihin voidaan lukea mm. kaloriin materiaaleihin perustuvat lämpöpumput, termoakustiset lämpöpumput sekä lämpösähköiset lämpöpumput. Kaloristen materiaalien käyttöön pohjautuvilla vaihtoehtoisilla lämpöpumpuilla kuitenkin on eniten potentiaalia korvata perinteiset kompressoripohjaiset järjestelmät. Tässä kappaleessa käydään läpi kalorisen teknologian historia ja tärkeimmät virstanpylväät, joita on saavutettu kehityksen saralla.

Kaloriset ilmiöt luokitellaan seuraaviin 4 luokkaan:

- **Magnetokalorinen ilmiö**
 - Materiaali lämpenee tai jäähtyy ollessaan ulkopuolisen magneettikentän vaikutuksen alaisena.
- **Elektrokalorinen ilmiö**
 - Materiaali lämpenee tai jäähtyy ollessaan ulkopuolisen sähkökentän vaikutuksen alaisena.
- **Elastokalorinen ilmiö**
 - Materiaali lämpenee tai jäähtyy ollessaan yksiakiaalisen stressin vaikutuksen alaisena. Esim. venytys.
- **Barokalorinen ilmiö**
 - Materiaali lämpenee tai jäähtyy ollessaan puristuksen alaisena.

Elastokaloriset sekä barokaloriset ilmiöt myös usein luokitellaan yhdessä **”mekaanokaloristen”** ilmiöiden alle.

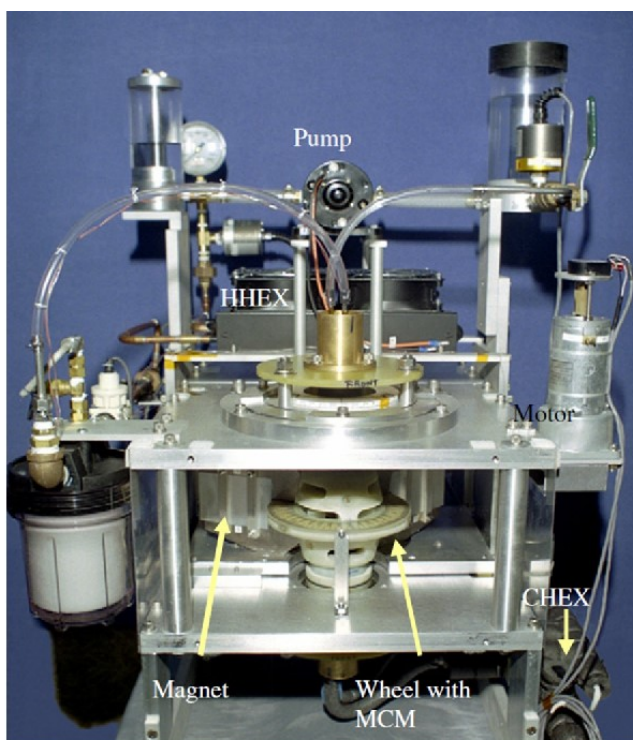
Ensimmäisen kalorisen ilmiön raportoi 1800-luvun alussa englantilainen filosofi John Gough, joka venyttäessään (luonnon)kuminauhaa havaitsi kuminauhan keskiosan lämpenevän huomattavasti. Gough kirjasi havaintonsa ylös ja samalla raportoi historian ensimmäisen havainnon kalorisesta ilmiöstä, joka tässä tapauksessa oli elastokalorinen ilmiö. Lordi Kelvin onnistui 1800-luvun puolivälissä ennustamaan muiden kaloristen ilmiöiden olemassaolot hyödyntäen termodynaamista soveltamista. [44; 45.]

4.1 Magnetokalorinen ilmiö

Kuten mainittu, Lordi Kelvin onnistui ennustamaan magnetokalorisen ilmiön olemassaolon jo vuonna 1860. Ensimmäinen konkreettinen havainto, jossa materiaali saavutti lämpötilanmuutoksen, tapahtui fyysikkojen Pierre Weiss sekä Auguste Piccardin toimesta, kun vuonna 1917 he havaitsivat nikkelin kanssa työskennellessään materiaalin lämpötilan nousevan, kun se asetettiin magneettikenttään. Suurimpana erona aikaisempiin kokeisiin Weiss sekä Piccard raportoivat materiaalin lämpötilan putoavan aloituslämpötilaa matalammaksi, kun magneettikenttä poistettiin. Tämä ”materiaalin jäähtyminen” vaikutti tutkijat siitä, ettei alkuperäinen lämpötilannousu tapahtunut hysteerisen lämpenemisen vaikutuksesta, vaan tutkijat todellakin havainnoivat Kelvinin ennustamaa ilmiötä. Tämä ilmiö tulitaisiin tuntemaan nimellä ”Le phénomène magnétocalorique”, suom. magnetokalorinen ilmiö. [45; 46.]

Vuonna 1927 William Giauque sekä D.P. MacDougall tutkivat magnetokalorisen ilmiön hyödyntämistä saavuttaakseen alle 1 Kelvinin lämpötiloja. Tutkijat käyttivät kokeessa hyödykseen paramagneettisia, gadoliniumoksidista liuotettuja suoloja, jotka aluksi jäähdytettiin 1,5 K lämpötilaan nestemäisen heliumin avulla, minkä jälkeen ne altistettiin magneettikentän vaikutuksen alaisiksi. Kun magneettikenttä kytkettiin pois päältä, nämä suolat jäähtyivät 0,25 K lämpötilaan. Tämä koe demonstroi magnetokalorista ilmiötä ensimmäisen kerran käytännön tarkoituksessa. Koe oli myös ensimmäinen, jossa onnistuttiin alittamaan 1 Kelvinin lämpötila. [44; 45; 47.]

Vuonna 1976 Nasan tutkija G.V. Brown demonstroi rakentamallaan jääkaappiprototyypillä, joka on esitelty kuvassa 5, magnetokalorisen ilmiön hyödyntämistä huonelämpötiloissa. Vaikka Brownin jääkaappi itsessään ei luonutkaan suurta kiinnostusta, laite kuitenkin hyödynsi toiminnassaan ”regeneraattoria”, joka tulisi olemaan todella tärkeä innovaatio kalorisen teknologian saralla. [47.]



refrinerator MCM magnetocaloric material Reproduced with permission r

Kuva 5. G.V.Brownin luoma, regeneroiva magnetokalorinen jääkaappi [48]

Nykyään magnetokalorinen ilmiö on ehdottomasti tutkituin kaikista kalorisista ilmiöistä, joka johtuu magnetokalorisia materiaaleja hyödyntävien prototyyppien erinomaisista suorituskyvyistä verrattuna muihin kalorisiin materiaaleihin sekä verrattaen helposti saavutettavista ”suuren kokoluokan” lämpötilaeroista. Näitä ”suuria” kalorisia efektejä kutsutaan yleisesti nimillä ”giant” tai ”massive”. [12.]

4.2 Elektrokalorinen ilmiö

Kuten magnetokalorisen ilmiön kohdalla, Lordi Kelvin onnistui myös ennustamaan elektrokalorisen ilmiön olemassaolon. Kelvin päätteli vuonna 1878, että ”pyrosähköilmiölle” oli oltava olemassa myös käänteinen ilmiö. Pyrosähköilmiössä tiettyjen materiaalien sisältämät kiteet ovat luonnostaan polarisoituneita, jolloin kuumentamalla tai jäähdyttämällä näitä materiaaleja voidaan luoda tilapäistä jännitettä. Kelvin siis teorisoi, että lämpötilaeron luominen jossain materiaalissa pitäisi olla mahdollista, jos siihen johdetaan jännitettä. [48; 52.]

Huomiona, pyrosähköilmiötä ei pidä sekoittaa lämpösähköilmiöön. Pyrosähkö luo tilapäisen jännitteen, kun lämpötila muuttuu, kun taas lämpösähköisessä ilmiössä syntyy pysyvä jännite lämpötilaeron vallitessa.

Vuonna 1930 venäläiset tutkijat, P. Kobeko sekä J. Kurtschatov, onnistuivat ensimmäisinä havaitsemaan elektrokalorisen ilmiön hyödyntäen apunaan rochellesuolaa [48].

Heike Onnes'n löydettyä suprajohtavuuden vuonna 1911 syntyi äkillinen tarve kehittää toimivia kryojäähdyttämistapoja, jotta näitä uusia suprajohteita voitaisiin luoda tehokkaasti. Elektrokalorisia materiaaleja alettiin kehittämään vastaamaan tätä tarvetta, ja vuonna 1977 Ray Radebaugh hyödynsi SrTiO₃:a (strontiumtitanaattioksidia) luomassaan elektrokaloriikkaan pohjautuneessa jäähdytyslaitteprototyypissään. [48; 50.]

Tutkimus pysyi tasaisena seuraavat vuosikymmenet, eikä merkittäviä havaintoja tapahtunut ennen vuotta 2005, jolloin tutkijat havaitsivat ensimmäistä kertaa "suuren" elektrokalorisen ilmiön hyödyntäen ohuita, lyijy-zirkonium-titaanikalvoja. Uusi löytö herätti jälleen uutta innostusta aiheen saralla, ja yli puolet kaikista elektrokalorista ilmiötä koskevista raporteista onkin kirjoitettu viimeisen 10 vuoden aikana. [51.]

4.3 Elastokalorinen ilmiö

Kuten kappaleen alussa mainittiin, elastokalorinen ilmiö oli ensimmäinen löydetty kalorinen ilmiö. Vuonna 1805 sokean englantilaisen filosofin John Goughn venytettyä luonnonkumin palaa huulillensa hän havaitsi materiaalin lämpenevän sekä jäähtyvän venytyksen lopetettuaan [52]. Elastokaloristen materiaalien heikkouksien vuoksi aiheetta ei juuri tutkittu seuraavaan 170 vuoteen. Materiaalitekniikan kehittyttyä onnistuttiin kuitenkin kehittämään materiaaleja, jotka pystyivät vastaamaan elastokaloriikan vaatimiin materiaaliominaisuuksiin. Elastokalorisen efektin saavuttaminen vaatii materiaalin jatkuvaa altistamista stressille, jolloin ajan myötä materiaali usein väsyi tai rikkoutuu. Nämä vaaditut ominaisuudet vaikeuttivat sopivien materiaalien etsintää huomattavasti. [52.]

Vuonna 1959 Naval Ordnance Laboratory onnistui kehittämään materiaalin nimeltä "nitinol", joka on nikkelistä sekä titaanista valmistettu binaariseos. Nitinol oli ensimmäinen "shape memory alloy" (SMA), suom. "muistimetalli", joka on

materiaalin ominaisuus, jolla kuvataan metallin kykyä palautua alkuperäiseen muotoonsa taivuttamisen jälkeen. Lisäksi materiaali on luonnoltaan pseudoelastinen sekä kykeneväinen kalorisen ilmiön läpikäymiseen. Nämä ominaisuudet tekevät nitinolista erinomaisen vaihtoehdon hyödynnettäväksi elastokalorisissa sovellutuksissa. Nitinol mahdollisti ensimmäisen elastokalorista ilmiötä hyödyntävän lämpökoneen rakentamisen 1970-luvun alussa. [52; 53.]

Elastokalorinen ilmiö on edelleen todella uutta teknologiaa johtuen käytettävissä olevien eri materiaalien vähyydestä. Elastokalorista ilmiötä hyödyntäviä prototyypppejä on tähän mennessä rakennettu vain noin 10 kappaletta, kun taas esimerkiksi magnetokalorista ilmiötä käyttäviä prototyypppejä on jo useita satoja. Tästä voidaan havaita elastokalorisen ilmiön hyödyntämisen haastavuutta sekä teknologian nuorta ikää. Tutkimusta tehdään jatkuvasti, ja tämän hetken tutkimus keskittyy valtaosin uusien SMA- sekä pseudoelastisten materiaalien kehittämiseen. [52; 54.]

4.4 Barokalorinen ilmiö

Barokalorisen ilmiön historia on lyhyt, sillä se on eri kalorisista ilmiöistä uusin sekä vähiten tutkituin. Kuten magnetokalorisen ilmiön sekä elektrokalorisen ilmiön kohdalla, Kelvin ennusti myös barokalorisen ilmiön olemassaolon vuonna 1855. Tarkemmin sanottuna Kelvin ennusti ns. ”mekanokalorisen” ilmiön olemassaolon, joka sisältää sekä elastokalorisen ilmiön että barokalorisen ilmiön. Kuitenkin jo 1940-luvulla ideaa tutkittiin, mutta sen aikaisten, saatavilla olleiden barokaloristen materiaalien vaatimat paineet eivät olleet saavutettavissa tavoilla, joilla varsinaisia tutkimuksia olisi voitu tehdä. [45; 55.]

Vasta vuonna 2010 L. Mañosan havaittua ensimmäistä kertaa ”suuren” barokalorisen ilmiön käyttämässään Ni-Mn-In metalliseoksessa mahdollistettiin käytännön kokeiden suorittaminen [46]. Mañosan löydöksen jälkeen barokalorista ilmiötä alettiin tutkimaan enemmän, ja lähes kaikki tätä teknologiaa koskevat tutkimukset ovat tehty viimeisen 10 vuoden aikana [12]. Yhtäkään barokalorista prototyyppiä ei ole vielä rakennettu [56].

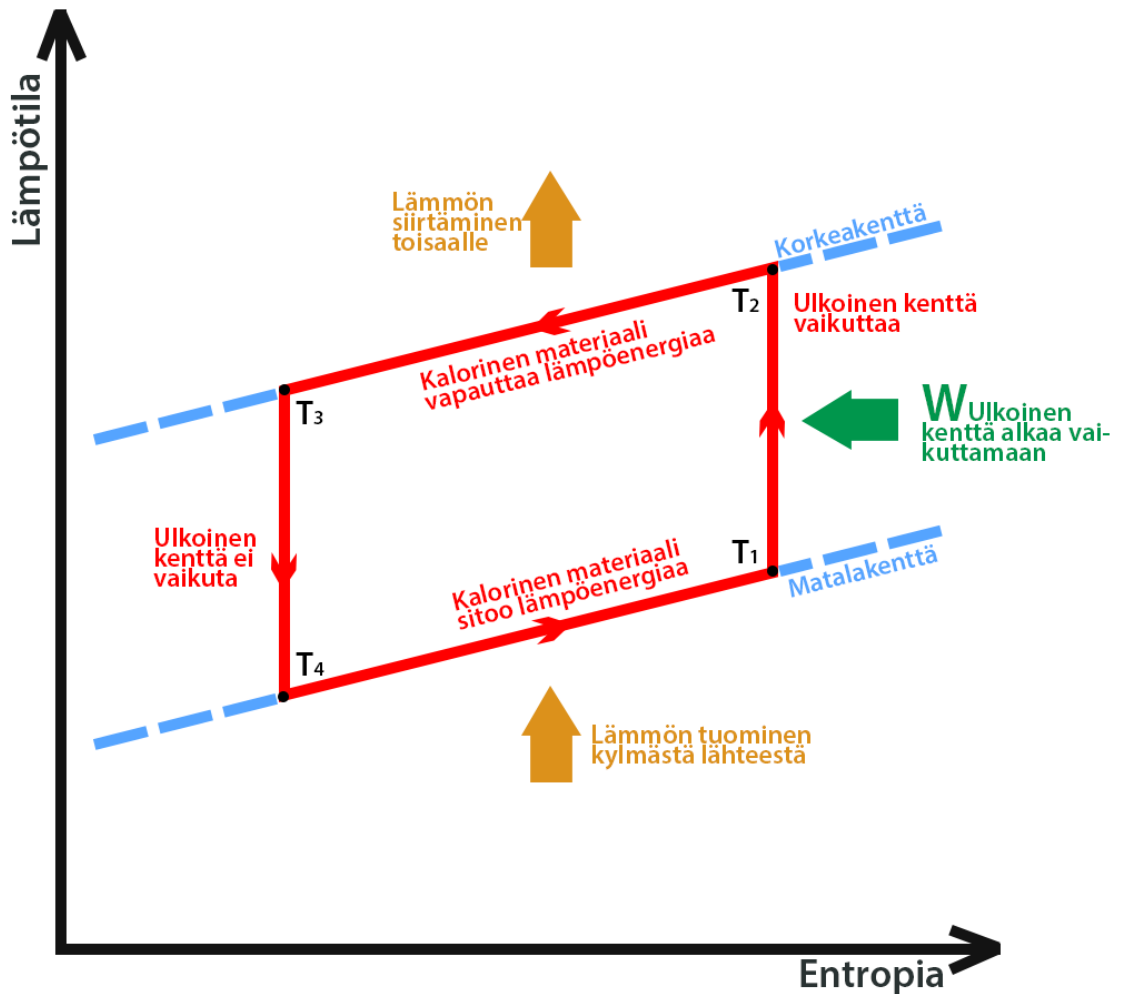
5 KALORISEN TEKNOLOGIAN TOIMINTA & TEORIA

Kalorinen teknologia on luonteeltaan hyvin uutta, teknologian hyödyntämä fyysikka on osittain hyvin haastavaa sekä kaikki aihealueesta tehty dokumentointi on englanniksi. Kuten mainittu, tämä työ toimii ensimmäisenä suomenkielisenä raporttina kalorisista materiaaleista, eikä kaikille työssä käytetyille termeille löytynyt suoria suomen kielen vastineita, joten teknologian vakiinnutuksessa paikkaansa jotkin tässä työssä käytetyistä termeistä, saattavat jäädä pois käytöstä.

5.1 Termodynaaminen toimintaperiaate

Kaloriset materiaalit kokevat merkittäviä muutoksia entropiassaan sekä isentrooppisessa lämpötilassaan joutuessaan jonkin ulkopuolisen voiman vaikutuksesta tai joissain tapauksissa poistuttuaan voiman vaikutuskentästä. Kun ulkopuolisen kentän materiaaliin kohdistettua voimaa lisätään, entropia laskee ja samalla sen lämpötila nousee. Vastaavasti kun kentän voimakkuutta madalletaan, entropia suurenee ja materiaali jäähtyy (ideaalissa prosessissa materiaali jäähtyy takaisin alkuperäiseen tilaansa). [57.]

Prosessin ymmärtämisen helpottamiseksi paras tapa kuvata kalorista jäähtyminen prosessia on hyödyntää muokattua Brayton-prosessia pohjana ja verrata toimintaa perinteiseen höyry-puristuskiertoprosessiin [58]. Yleisimmin kalorisissa sovellutuksissa käytetty kalorinen Braytonin kiertoprosessi on yksinkertaistettuna versiona esitelty seuraavassa kuvassa.



Kuva 6. Pelkistetty kalorinen Brayton kierto-prosessi, esitettyä entropia-lämpötila diagrammissa. [58]

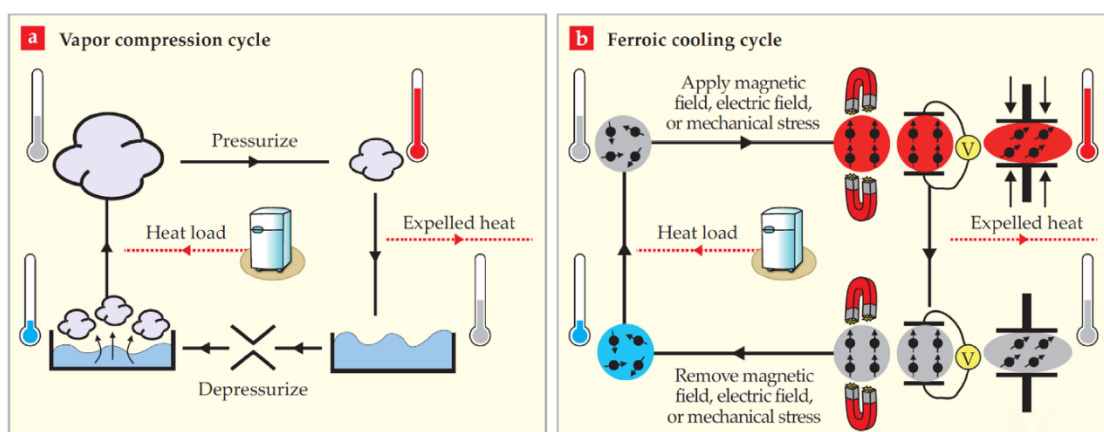
1. Kalorisella materiaalilla on aloituslämpötila T_1 . Kaloriseen materiaalin kohdistetaan adiabaattisesti jokin voima tai voimakenttä (magneettikenttä, sähkökenttä tai stressiä), jolloin materiaali kokee kalorisen ilmiön ja sen lämpötila nousee pisteeseen T_2 .
2. Kalorisesta materiaalista voidaan nyt halutun käyttötarkoituksen perusteella joko poistaa tai siirtää materiaalin sitomaa lämpöä, jolloin materiaalin lämpötila laskee pisteeseen T_3 .
3. Järjestelmän vaikuttavan kentän adiabaattisen poistamisen jälkeen materiaali kokee jälleen kalorisen ilmiön, ja sen lämpötila putoaa tällä kertaa alle aloituslämpötilan pisteeseen T_4 .
4. Materiaalin ollessa lämpötilassa T_4 , voi materiaali sitoa lämpöenergiaa jäähdytystä vaativasta tilasta, ja näin järjestelmä siirtyy aloituspisteeseen T_1 .

Kuten perinteinen höyry-puristuskiertoprosessi, myös kalorisiin ilmiöihin pohjautuva laite edellyttää termodynaamisen prosessin soveltamista. Vaikka eri kalorisia teknologioita on lukuisia, kaikilla näillä on pohjimmiltaan erittäin samankaltaiset toimintaperiaatteet. [58.]

Kiertoprosessien samankaltaisuuksien kuvastamiseksi voimme käydä läpi yksinkertaisen kalorisen kiertoprosessin vaihe vaiheelta, samalla verraten sitä perinteiseen kompressorijärjestelmään.

1. Järjestelmä vastaanottaa lämpöenergiaa (esim. jääkaapista), jolloin kalorinen materiaali sitoo tämän lämpöenergian. **(Verrattavissa höyrystinvaiheeseen)**
2. Ulkoinen vaikuttava kenttä kytketään päälle, jolloin materiaali kokee lämpötilannousun. **(Verrattavissa kompressorivaiheeseen)**
3. Materiaalin sitoma lämpöenergia luovutetaan lämpösiilille tai muuhun haluttuun paikkaan. **(Verrattavissa lauhdutinvaiheeseen)**
4. Ulkoinen vaikuttava kenttä kytketään pois päältä, jolloin materiaalin lämpötila laskee takaisin alkutilaansa. Tämän jälkeen prosessi voidaan toistaa. **(Verrattavissa paisuntaventtiilivaiheeseen)**

Kuva 7 havainnollistaa näitä yhteneväisyyksiä kalorisen sekä kompressoripohjaisen järjestelmän välillä.

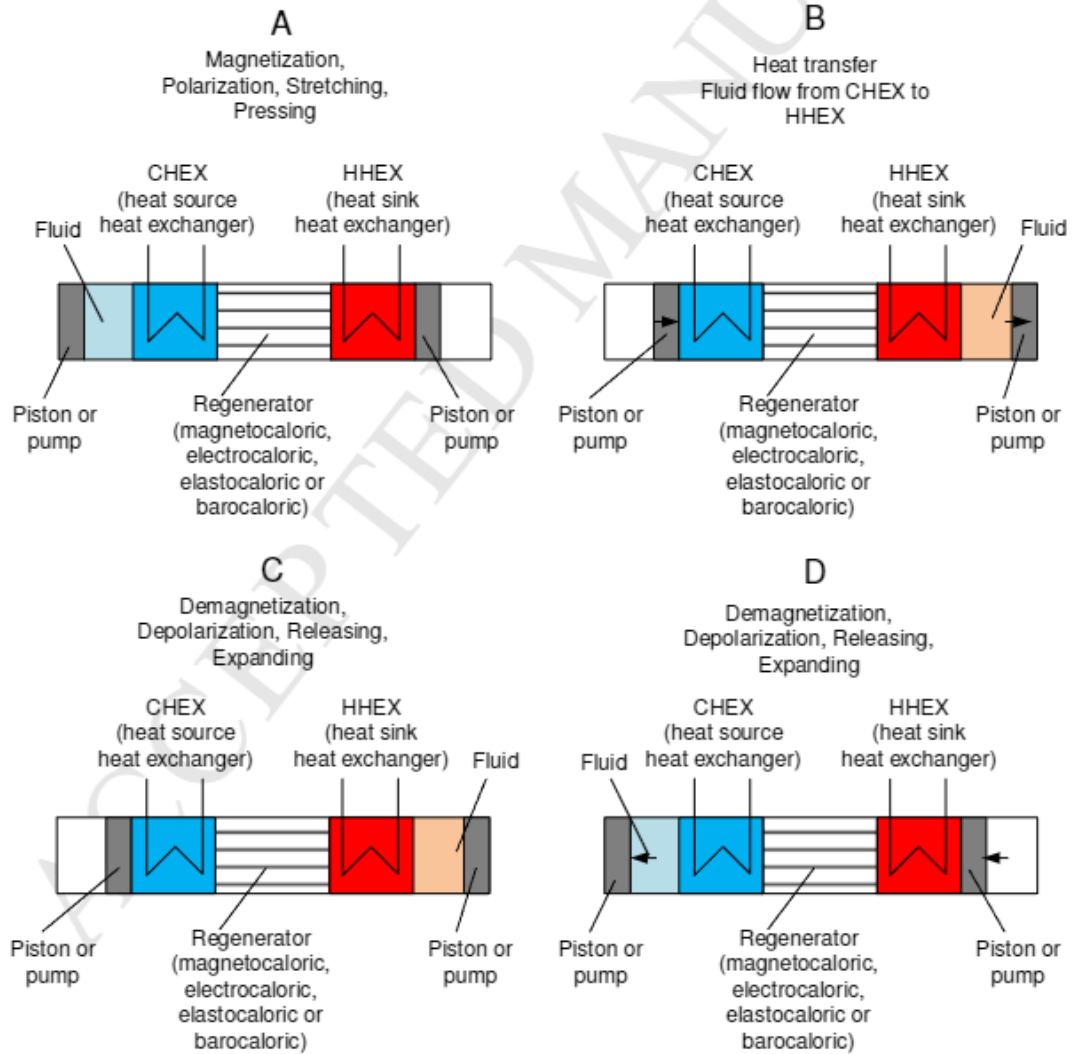


Kuva 7. Havainnollistava kuva kalorisen sekä kompressoripohjaisen järjestelmän yhtäläisyyksistä [84]

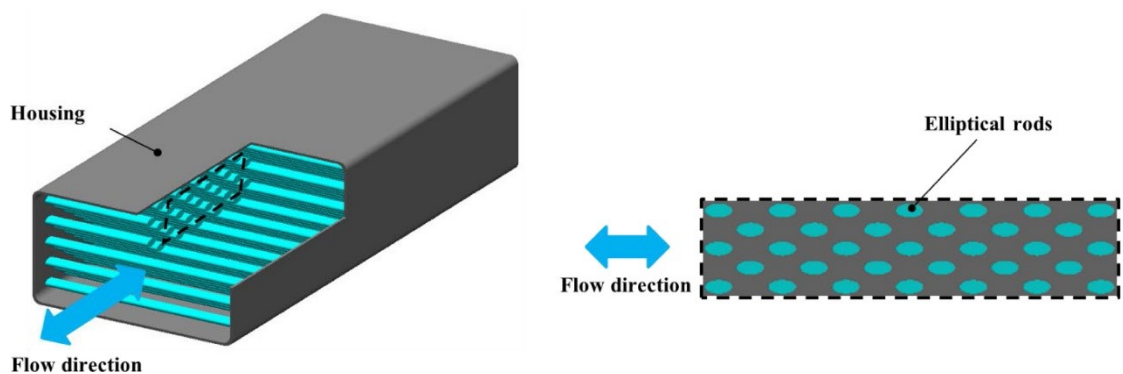
5.2 Regeneraattori

Kaloristen materiaalien hyödyntämiä termodynaamisia kiertoprosesseja tarkastellessa voidaan todeta, että regeneraattori on, muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta, erittäin tärkeä komponentti kaikissa hyödynnetyissä kiertoprosesseissa. Kalorisissa kiertoprosesseissa voidaan hyödyntää yhtä kolmesta erilaisesta regeneraattorista, mutta tässä opinnäytetyössä tarkastellaan ainoastaan aktiiviregeneraattoria sen suosion vuoksi. [58.]

Kuvasta 8 voidaan havainnoida, että regeneraattori sijaitsee järjestelmän kylmän sekä lämpimän tilan välissä. Yksinkertainen regeneraattori koostuu esimerkiksi kuvan 9 mukaisesti kootusta laatikosta, jossa kalorinen materiaali on sijoitettu sauvoina regeneraattorikuoren sisälle. Materiaali voidaan sijoittaa kuoren sisälle lukuisissa erilaisissa konfiguraatioissa, kuten verkon muodossa, murskana, toisiaan sivuavina levyinä, päällekkäin kasattuina irrallisina palloina sekä kuvan mukaisesti vierekkäisinä sauvoina. Tärkeimmät ominaisuudet, joita regeneraattorin rakenteelta vaaditaan, ovat materiaalin huokoisuus sekä lämmönsiirtonesteen helppo kulku regeneraattorin lävitse. [59.]



Kuva 8. Havainnollistettu aktiiviregeneraattorin toimintaperiaate [58]



Kuva 9. Kalorisen regeneraattorin sisäinen rakenne [59]

Regeneraattorissa kiertää lämmönsiirtoneste, joka on lähes aina täysin harmittonta, vesipohjaista liuosta. Liemen sijasta on myös kokeiltu käyttää nestemettallia sekä nanofluideja, ja nämä vaihtoehtoiset jäähdytysnesteet ovat antaneet lupaavia tuloksia. Kaloristen jäähdytyslaitteiden teknologian nuoren iän

vuoksi vesiliuos on edelleen käytetyin jäähdytysneste sen halpuuden sekä helppokäyttöisyyden vuoksi. [59.]

Lämmönsiirtonestettä ajetaan edestakaisin laitteen kylmän sekä lämpimän puolen välillä, jolloin neste kulkee regeneraattorin lävitse ja näin konvektion avulla siirtää lämpöenergiaa kylmästä tilasta lämpimän tilan puolelle. Nesteen siirron ajoittaminen on myös erittäin tärkeää, jotta regeneraattori toimii tarkoituksen mukaisesti. Seuraavaksi tarkastellaan aktiiviregeneraattorin toiminta aikaisempien termodynaamisten kiertoprosessien tapaisesti. [57.]

1. Alkuvaiheessa regeneraattori demonstroi sen pituuden mukaisen lämpötilaliukuman ulkoisen kentän vaikutuksen ollessa 0.
2. Regeneraattori alkaa toimia, kun ulkoinen kenttä kytketään päälle, joka aiheuttaa (kalorisen materiaalin muutoksista johtuen) regeneraattorin lämpötilan nousun.
3. Ulkoisen vaikuttavan kentän ollessa huipputilassaan järjestelmän neste pumpataan/siirretään regeneraattorin kylmältä puolelta, lämpimälle puolelle. Tämän johdosta neste sitoo itseensä regeneraattorin lämpöenergiaa, jonka neste seuraavaksi luovuttaa lämpimälle puolelle, jossa lämpöenergia joko poistetaan järjestelmästä tai siirretään johonkin muuhun käyttöön.
4. Ulkoinen vaikuttava kenttä poistetaan, jolloin regeneraattorin lämpötila alkaa tippumaan.
5. Ulkoisen kentän vaikutuksen ollessa 0 järjestelmän neste pumpataan/siirretään lämpimältä puolelta takaisin kylmälle puolelle, jolloin neste kulkee jälleen regeneraattorin lävitse. Nesteen kulkiessa regeneraattorin lävitse se luovuttaa regeneraattorille sitomaansa lämpöenergiaa. Nesteen ollessa takaisin kylmällä puolella järjestelmä saavuttaa alkuperäisen lämpötilatasapainon, ja prosessi voidaan jälleen toistaa.

Regeneraattorin tärkeys kalorisille prosesseille voidaan myös demonstroida vertailemalla esimerkiksi pelkästä magnetokalorisesta ilmiöstä syntyvää lämpötilaeroa (0,5–4 K) magnetokaloriseen jäähdytyslaitteeseen, jossa hyödynnetään regeneraattoria, jonka avulla voidaan suhteellisen helposti saavuttaa jopa 60 Kelvinin lämpötilaeroja. [12.]

5.3 Kaloristen ilmiöiden eri termodynaamiset prosessit

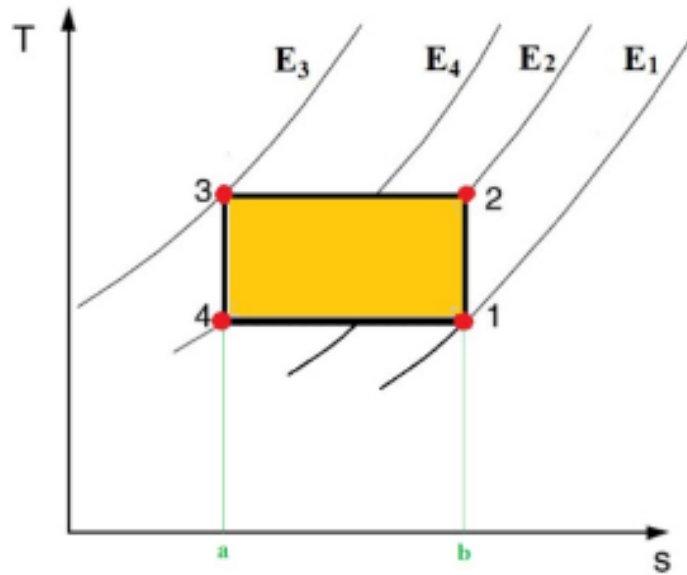
Jäähdyttäminen hyödyntäen kalorisia ilmiöitä mahdollistaa lukuisten eri termodynaamisten kiertoprosessien soveltamisen. Käymme seuraavaksi lävitse yleisimmät kiertoprosessit, joita käytetään kalorisisa jäähdytyksessä.

5.3.1 Carnot'n kiertoprosessi

Kalorinen Carnot'n kiertoprosessi koostuu kahdesta adiabaattisesta sekä kahdesta isotermisestä prosessista, jotka kohdistetaan johonkin kaloriseen materiaaliin. Seuraavaksi tarkastellaan kalorisen Carnot'n kiertoprosessin neljää eri vaihetta [57]:

1. Kalorisella materiaalilla on aloituslämpötila T_1 . Kaloriseen materiaaliin kohdistetaan adiabaattisesti voimistuva kenttä, jolloin kalorinen materiaali osittain (magnetisoituu – magnetokalorinen, polarisoituu – elektrokakorinen, venyy – elastokalorinen tai puristuu – barokalorinen), ja sen lämpötila kalorisen ilmiön vaikutuksesta nousee pisteeseen T_2 .
2. Järjestelmän ollessa pisteessä T_2 tapahtuu isoterminen (magnetisoituminen, polarisoituminen, venyminen tai puristuminen), jolloin kalorisen ilmiön vaikutuksesta materiaalin lämpötila pysyy samana, mutta järjestelmän kokonaisentropia laskee pisteeseen S_3 , ja järjestelmän sisältämä lämpöenergia vapautetaan ns. "lämpimään tilaan".
3. Järjestelmän ollessa pisteessä 3 järjestelmä kokee adiabaattisen (demagnetisaation – magnetokalorinen, depolarisoitumisen – elektrokakorinen, vapautumisen – elastokalorinen tai laajentumisen – barokalorinen), jonka vaikutuksesta materiaalin lämpötila putoaa pisteeseen T_4 .
4. Materiaalin ollessa lämpötilassa T_4 materiaalin kalorikohtainen muutos jatkuu, ja materiaali sitoo ympäröivää lämpöenergiaa palatessaan aloituspisteeseen T_1 .

Kuvassa 10 esitetään kalorinen Carnot'n kiertoprosessi entropia-lämpötiladiagrammissa. Kuvassa pisteiden 1, 2, 3 ja 4 muodostama alue kuvaa järjestelmän vaatimaa työn määrää siirtäessään lämpöenergiaa kylmästä lämpimään tilaan. Merkkien 4, 1, a ja b muodostama alue vastikään kuvaa kylmästä tilasta poistettua lämpöenergian määrää. [57.]



Kuva 10. Carnot'n kierto-prosessi entropia-lämpötiladiagrammissa [57]

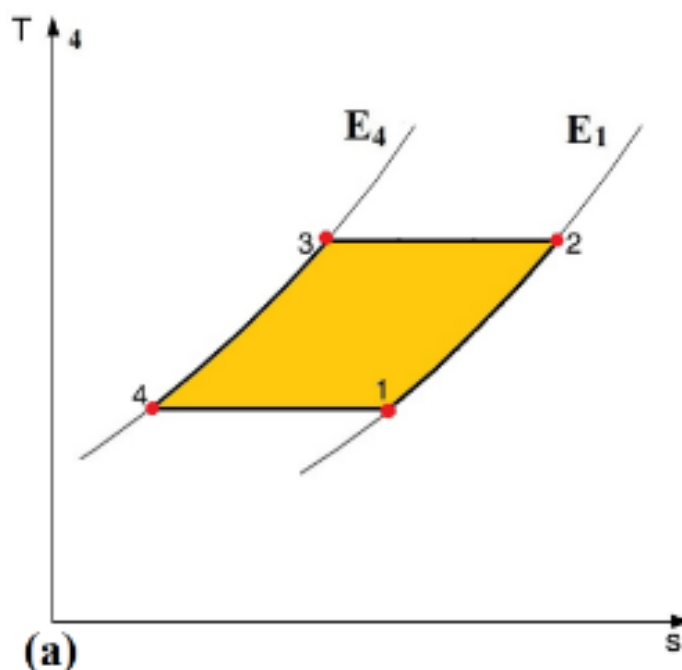
Carnot'n kierto-prosessia ei yleisesti hyödynnetä käytännön laitteissa, sillä prosessi edellyttää järjestelmään vaikuttavan kentän operoivan neljällä eri intensiteetillä. Carnot'n kierto-prosessilla on myös vaikeuksia operoida toimivasti sovellutuksissa, joissa laitteelta vaaditaan suurempia lämpötilaeroja. [57.]

5.3.2 Brayton kierto-prosessi

Kalorinen Braytonin kierto-prosessi koostuu kahdesta adiabaattisesta sekä kahdesta "isofield"-prosessista. Isofield-prosessilla tarkoitetaan kaloristen materiaalin kohdalla prosessia, jossa vaikuttavan kentän voimakkuus pysyy samana. Tulee myös huomioida, että Brayton-kierto-prosessi mahdollistaa regeneraattorin hyödyntämisen, ja käymme kummatkin versiot kierto-prosessista läpi ensin kuitenkin aloittaen ilman regeneraattoria olevasta kierto-prosessista. [57.]

1. Kalorisella materiaalilla on aloituslämpötila T_1 . Kaloriseen materiaaliin kohdistetaan adiabaattisesti kenttä, jolloin materiaali (magnetisoituu – magnetokalorinen, polarisoituu – elektrokalo-
rinen, venyy – elastokalorinen tai puristuu – barokalorinen) täysin, minkä vaikutuksesta materiaalin lämpötila nousee pisteeseen T_2 ja vaikuttava kenttä siirtyy pisteestä E_1 , pisteeseen E_2 .
2. Isofield-prosessissa vaikuttavan kentän pysyessä vakaana pisteessä E_2 , järjestelmä siirtää lämpöenergiaa "lämpimään tilaan" ja siirtyy pisteeseen 3.

3. Lämmön vapautuksen jälkeen järjestelmän vaikuttava kenttä putoaa tasolta E_2 takaisin tasolle E_1 , jonka vaikutuksesta kalorinen materiaali kokee adiabaattisen (demagnetisaation – magnetokalorinen, depolarisoinnin – elektrokaloerinen, vapautumisen – elastokalorinen tai laajentumisen – barokalorinen), jolloin kalorisen materiaalin lämpötila putoaa pisteeseen T_4 .
4. Materiaalin ollessa pisteessä T_4 järjestelmä kokee isofield-prosessin, ja kalorisen materiaalin sitoessa ympäröivää lämpöenergiaa siirtyy materiaali aloituspisteeseen T_1 . Tässä vaiheessa myös vaikuttava kenttä on aloitusstilassa.



Kuva 11. Braytonin kiertoprosessi entropia-lämpötiladiagrammissa [57]

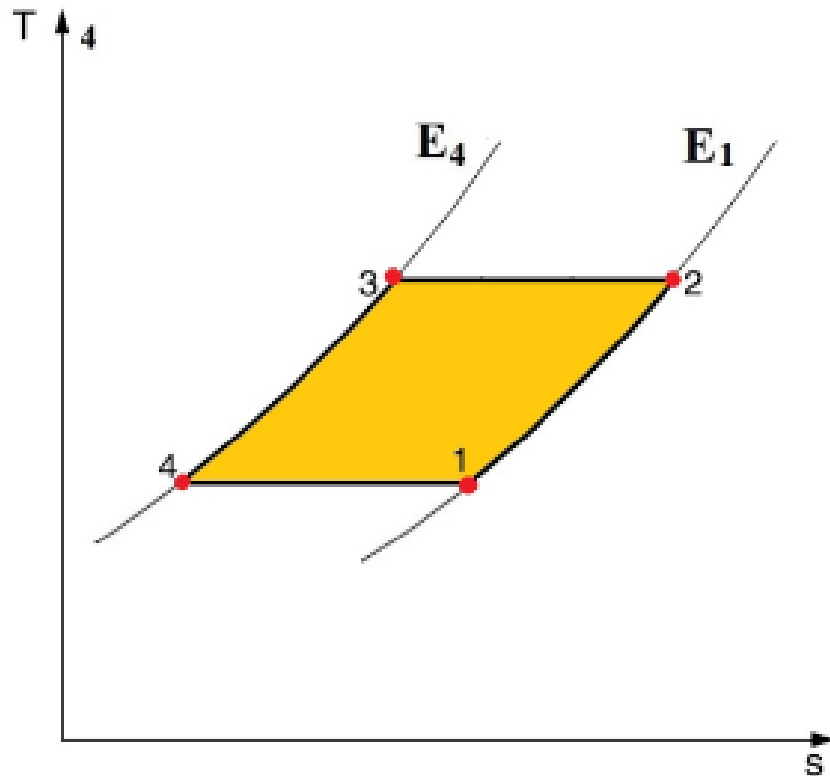
Brayton-kiertoprosessin toimintaa voidaan ehostaa lisäämällä järjestelmään regeneraattori. Kalorisen aktiiviregeneroivan Brayton-kiertoprosessin termodynaaminen toiminta esitetään seuraavaksi [57]:

1. Kalorisella materiaalilla on aloituslämpötila T_1 . Kaloriseen materiaaliin kohdistetaan adiabaattisesti kenttä, jolloin materiaali (magnetisoituu – magnetokalorinen, polarisoituu – elektrokaloerinen, venyy – elastokalorinen tai puristuu – barokalorinen) täysin, minkä vaikutuksesta materiaalin lämpötila nousee pisteeseen T_2 ja vaikuttava kenttä siirtyy pisteestä E_1 , pisteeseen E_2 .
2. Kalorisen materiaalin ollessa pisteessä T_2 materiaali vapauttaa lämpöenergiaa "lämpimään tilaan", ja kalorinen materiaali siirtyy pisteeseen

5.3.3 Ericsson-kiertoprosessi

Ericsson-kiertoprosessi on hyvin samankaltainen kuin Brayton-kiertoprosessi. Erona prosessien välillä on, että Brayton-kiertoprosessissa on kaksi adiabaattista prosessia, mutta Ericsson-kiertoprosessissa nämä ovat vuorostaan isothermisiä prosesseja, eli järjestelmän lämpötila ei muutu lainkaan prosessien aikana. Ericsson-kiertoprosessi vaatii toimiakseen regeneraattorin, joka prosessin ensimmäisessä isofield-vaiheessa mahdollistaa kalorisen materiaalin sitoa itseensä prosessissa syntyneen lämpöenergian. Seuraavaksi kuvaillaan Ericsson-kiertoprosessi. [49.]

1. Kalorisella materiaalilla on aloituslämpötila T_1 . Kaloriseen materiaaliin kohdistetaan staattisella voimakkuudella E_1 kenttä, jolloin materiaali absorboi regeneraattorin materiaalille luovuttaman lämpöenergian, jonka vaikutuksesta materiaalin lämpötila nousee pisteeseen T_2 .
2. Kalorisen materiaalin ollessa pisteessä T_2 kenttä siirtyy pisteeseen E_2 , jonka vaikutuksesta materiaali (magnetisoituu – magnetokalorinen, polarisoituu – elektrokaloreinen, venyy – elastokalorinen tai puristuu – barokaloreinen) täysin, samalla vapauttaen absorboimansa lämpöenergian "lämpimään tilaan". Lämpöenergian luovuttamisen jälkeen materiaali on pisteessä T_3 .
3. Kalorisen materiaalin ollessa pisteessä T_3 järjestelmän regeneraattori sitoo itseensä kalorisen materiaalin sisältämän lämpöenergian, ja materiaalin lämpötila siirtyy pisteeseen T_4 .
4. Lämpötilan ollessa pisteessä T_4 järjestelmän vaikuttava kenttä siirtyy pisteeseen E_1 , jolloin materiaali kokee täyden (demagnetisaation – magnetokalorinen, depolarisoitumisen – elektrokaloreinen, vapautumisen – elastokalorinen tai laajentumisen – barokaloreinen) ja kykenee jälleen sitomaan itseensä lämpöenergiaa siirtyessään aloituspisteeseen T_1 .



Kuva 13. Ericsson kiertoprosessi entropia-lämpötiladiagrammissa [57]

Ericsson-kiertoprosessia käytetään hyvin harvoin, sillä prosessi on kykenemätön suoriutumaan reversiibelistä prosessista, joten sen COP-arvo tulee aina olemaan pienempi verrattuna muihin kiertoprosesseihin, kuten Carnot'n kiertoprosessiin. Syy tähän irreversiibeliyteen löytyy prosessin regeneraattorista, joka ei todellisessa sovellutuksessa pysty siirtämään samaa määrää lämpöenergiaa prosessin "toiselle puolelle", jolloin prosessi menettää lämpöenergiaa ja on näin ollen irreversiibeli. [57.]

5.3.4 Muut kiertoprosessit

Muita käytettyjä kiertoprosesseja ovat mm: Stirling-kiertoprosessi sekä erilaiset kaskadikiertoprosessit. Stirling-prosessi on erittäin samankaltainen Ericsson-kiertoprosessin kanssa. Erona näiden kahden prosessin välillä on Stirling-prosessin "isomateriaaliset" vaiheet verrattuna Ericsson-prosessin "isofield"-vaiheisiin. Stirling-kiertoprosessissa siis ulkoisen vaikuttavan voiman staattisuuden sijasta, itse materiaali pysyy samassa vaiheessa sen kaloriskohtaista muutosprosessia. Tämä mahdollistaa ideaalin jäähdytysprosessin hyödyntäen apuna reversiibeliä regeneraattoria. Prosessi mahdollistaa järjestelmän re-

generaattorin siirtämään lämpöenergiaa lävitseen ilman lämpöhäviöitä. Stirling-kiertoprosessilla kyetään siis saavuttamaan samankaltaisia COP-arvoja kuin Carnot'n kiertoprosessilla. [57.]

Kaskadikiertoprosessit hyödyntävät lämpödiodeja suurentaakseen järjestelmän potentiaalista lämpötilaeroa. Kaskadiprosessit toimivat suorina korvikkeina regeneraattoreille ja pyrkivät vastaamaan perinteisten regeneraattoreiden toimintaa heikentäviin ominaisuuksiin. Kaskadiprosessissa kalorista materiaalista kasatut lämmönsiirtoelementit kytketään yhteen lämpödioidien avulla ja elementit kasataan kaskadiksi. Lämpödioidit, toimintatapansa vuoksi, suuntaavat kalorisen materiaalin luoman lämpöenergian yksisuuntaiseksi lämpövirraksi kylmältä puolelta kuumalle puolelle. Kaskadiprosessi voidaan myös rakentaa hyödyntäen lämpökytkimiä, mutta tätä lähestymistapaa harvoin käytetään sen monimutkaisuuden vuoksi. [57; 60.]

5.4 Hystereesi

Puhuttaessa hystereesistä kaloristen materiaalien suhteessa tulee ensin tietää ero kenttähystereesin sekä lämpöhystereesin välillä. Kenttähystereesi kuvaa kalorisen materiaalin nopeutta reagoida ulkoisen kentän muutokseen. Kenttähystereesi liittyy olennaisesti magnetokalorisiin sekä elektrokaloreisiin materiaaleihin. Materiaalin kenttähystereesi johtuu materiaalin sisäisistä dipoleista, jotka suuntaavat itsensä tietyllä tavalla ulkoisen kentän vaikutuksesta, ja tämän kentän muututtua tai poistuttua dipolit eivät välittömästi kykene palata alkuperäiseen asentoonsa. Lisäksi materiaalin hiukkaset käytännössä "saastuvat" hiukan tämän ulkoisen kentän vaikutuksesta. Esimerkiksi magnetokalorisissa materiaaleissa materiaalin magneettinen remanenssi nousee hyvin vähän, mutta ajan kanssa remanenssin määrä nousee ja johtaa lopulta suljettuun silmukkaan materiaalin hystereesikäyrässä. Elektrokaloreisissa materiaaleissa tapahtuu sama sillä erolla, että ulkoisen kentän poistuttua materiaali on edelleen jäännöspolarisoitunut, mikä johtaa lopulta samaan suljettuun silmukkaan hystereesikäyrässä. [61.]

Lämpöhystereesillä kuvataan eroja materiaalin käyttäytymisessä jäähdytys- ja lämmitysprosessien välillä. Lämpöhystereesin voidaan todeta olevan järjestel-

män ominaisuus, mikäli kalorinen materiaali osoittaa eroja sen käyttäytymisessä riippuen materiaalin faasimuutoksen suunnasta (eli kulkeeko materiaali kylmästä lämpimään faasiin, tai toisinpäin). Eli kun materiaalia kuumennetaan, sen lämpökapasiteetti saavuttaa jossakin tietyssä lämpötilassa huippuarvonsa, jota kutsutaan myös ”huippukohtaksi”. Huippukohta kertoo lämpötilan, jossa materiaali sitoo tai vapauttaa eniten lämpöenergiaa. Kun tämä sama materiaali jäähdytetään tai lämmitetään takaisin alkulämpötilaan, materiaalin lämpökapasiteetin huippu havaitaan usein hieman eri lämpötilassa. Näiden kahden huippukohtan erotus toimii lämpöhystereesin mittarina. [61.]

Hystereesi on yksi haastavimmista, ensimmäisen asteen magneto- ja elektrokaloristen järjestelmien ominaisuuksista. Hystereesi toimii näissä järjestelmissä reversiibeliyden pääasiallisena esteenä. Toisen asteen faasimuutoksissa hystereesiä ei tavata. Voitaisiin siis olettaa, että toisen asteen faasimuutokseen perustuvat järjestelmät olisivat tästä syystä automaattisesti parempia, mutta näin ei välttämättä aina ole. Ensimmäisen asteen faasimuutosta hyödyntävät järjestelmät tarvitsevat yleisesti ottaen huomattavasti heikomman ulkoisen kentän toimiakseen tarkoituksen mukaisesti. [61.] Aineistoa tutkimalla voimme todeta seuraavat asiat [5]:

- Vaikka hystereesistä johtuva, irreversiibeli entropianmuutos olisi hyvin pieni (luokkaa 0,1–1%), on sillä merkittävä vaikutus, kalorisen jäähdytysjärjestelmän eksergiseen hyötysuhteeseen.
- Vaikka hystereesi ei vaikuta mitattavalla tavalla järjestelmän adiabaattisen lämpötilanmuutoksen palautuvuuteen, sillä on kuitenkin suuri vaikutus järjestelmän termodynaamiseen hyötysuhteeseen.

6 KALORISTEN MATERIAALIEN TEORIA

Seuraavassa kappaleessa tutustumme jokaisen pääasiallisen kalorisen teknologian, yleisimmin hyödyntämiin materiaaleihin, sekä selvitämme näiden materiaalien vaaditut ominaisuudet, jotta niitä voidaan hyödyntää kalorisisä jähdytyksessä.

6.1 Magnetokalorinen ilmiö

Magnetokaloriset materiaalit ovat kykeneväisiä magnetokaloriseen ilmiöön, jossa magnetokalorisen materiaalin lämpötila muuttuu siihen kohdistetun ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta.

Magneettinen dipolimomentti on elektromagnetismiin liittyvä käsite, jolla kuvataan jonkin objektin magneettista ominaisuutta. Magnetokalorinen ilmiö hyödyntää materiaalien magneettisten momenttien sekä ulkoisen magneettikentän välistä vuorovaikutusta. Helpottamaan seuraavaa toimintakuvausta ajatellaan, että magnetokalorisessa materiaalissa nämä aiemmin mainitut momentit ”osoittavat” täysin satunnaisiin suuntiin, jolloin voidaan todeta, että materiaalin sisäinen entropia on suuri. Ulkoisen magneettikentän kytkemisen jälkeen kenttä vaikuttaa näihin momentteihin siten, että momentit ”järjestäytyvät” ulkoisen magneettikentän mukaisesti. Tämän ”järjestäytymisen” johdosta materiaalin sisäinen entropia laskee huomattavasti. Nämä materiaalin sisäiset entropian muutokset johtavat lämpöenergian vaihtumiseen materiaalin ja ympäristön välillä. Tämä näkyy lämpötilanmuutoksina materiaalissa. Magneettikentän poiston vaikutuksesta materiaalin momentit palautuvat takaisin epäjärjestäytyneeseen tilaan. Tämä muutos ei kuitenkaan ole välitön, vaan tämä palautuminen vie hieman aikaa. Tätä ns. ”kuollutta aluetta”, jossa materiaali on kykenevätön vapauttamaan/sitomaan lämpöenergiaa kutsutaan myös hystereesiksi. [62.]

6.1.1 Magnetokaloriset materiaalit

Magnetokaloristen materiaalien ”kultastandardina” toimii harvinaisiin maametalleihin kuuluva gadolinium, jonka kemiallinen merkki on Gd. Gadoliniumin erinomaisia magnetokalorisia ominaisuuksia on hyödynnetty jo ensimmäisessä magnetokalorista ilmiötä hyödyntävässä käytännön jähdytyslaitteessa

vuonna 1927. Miltei jokaisessa magnetokalorisessa jäähdytyslaitteessa, jonka on tarkoitus toimia huonelämpötiloissa, hyödynnetään gadoliniumia jossain määrin. [62.]

Gadolinium saavuttaa sen magnetokalorisen vaikutuksen huippuarvon materiaalin lämpötilan ollessa sen Curien lämpötilassa ($19^{\circ}\text{C}/292,15\text{K}$). Juuri tämä, todella alhainen Curie-lämpötila tekee gadoliniumista erittäin toimivan vaihtoehdon magnetokalorisiin jäähdytyslaitteisiin. Gadoliniumin ollessa hyödynnettyin sekä tunnetuin materiaali, jota käytetään magnetokalorisissa sovellutuksissa, ei kuitenkaan tarkoita sen olevan paras saatavilla oleva vaihtoehto. [62; 63.]

Lähivuosina on tehty lukuisia löydöksiä liittyen yhdistelmämetalleihin, joilla on joissain tapauksissa jopa kolminkertainen magnetokalorinen vaikutus verrattuna gadoliniumiin. Nämä uudet löydökset myös loivat käsitteen ”suuren kokoluokan (giant/massive)”, jota käytetään kuvaamaan kalorisen ilmiön vaikutuksen suuruutta. [62.] Näitä uusia materiaaleja on esitelty muun muassa taulukossa 1.

Taulukko 1. Merkittäviä magnetokalorisia materiaaleja [64]

Kemiallinen nimike	Rakenne
$FeRh$	Rauta.Rodium yhdiste
$La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$	Perovskiitti-rakenteinen yhdiste
$Gd_5Si_2Ge_2$	Gadolinium-Pii-Germanium metalliseos
$La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$	Lantadi-Rauta-Pii metalliseos
$Ni_{2\pm x}Mn_{1\pm x}Ga$	Nikkeli-Mangaani-Gallium muistimetalli

Mainittuja materiaaleja yhdistävät niiden herkkyydet magneettikenttien vaikutuksille, suuret lämpökapasiteetit, hyvät lämmönjohtavuudet sekä, kenties tärkeimpänä yhdistävänä tekijänä, materiaalien Curie-lämpötilat ovat hyvin alhaisia (alle huonelämpötilan). Materiaaleja yhdistää myös niiden kykenevyys saavuttaa ”suuria kalorisia vaikutuksia” (GMCE). [62; 66.]

6.2 Elektrokalorinen ilmiö

Elektrokaloriset materiaalit ovat kykeneväisiä elektrokaloriseen ilmiöön, jossa materiaalin lämpötila muuttuu sen ollessa ulkoisen sähkökentän vaikutuksen alaisena. Elektrokalorinen materiaali muuttaa tilansa ferrosähköisestä parasähköiseksi vastaten tiettyä materiaalikohtaista lämpötilaa, jota kutsutaan Curien pisteeksi. Elektrokalorinen ilmiö saavuttaa myös huippupisteensä (materiaali kokee suurimman mahdollisen isotermisen entropiamuutoksen sekä adiabaattisen lämpötilamuutoksen) ollessaan Curien pisteessä. [65.]

Mikroskooppisella tasolla elektrokalorisen ilmiön toimintaa ei edelleenkään täysin ymmärretä, mutta yleisesti toiminta kuvataan järjestelmän energia/entropiavarastojen sekä materiaalin välisenä entropian siirtona. Tätä entropian siirtoprosessia ajaa ulkoinen sähkökenttä, jonka muutokset aiheuttavat dielektrisen materiaalin dipolaaritilan järjestäytymään, jolloin materiaalin entropia laskee. Materiaalin entropia nousee, kun kenttä siirretään päinvastaiseen suuntaan. [65.]

Materiaalin entropian laskiessa materiaalin lämpötila nousee hilavärähtelyentropian kompensoinnista johtuen. Päinvastoin materiaalin lämpötila laskee, kun entropian nousun vaikutuksesta hilavärähtelyentropia vähenee, samalla kompensoiden alajärjestelmän entropian nousua. Prosessin kokonaisentropia pysyy jatkuvasti täysin samana. [65.]

Elektrokalorista ilmiötä ei myöskään tule sekoittaa lämpösähköilmiöön. Lämpösähköiset Peltier-elementit hyödyntävät toiminnassaan suoran sähkövirran kulkua elementin lävitse, mikä eroaa elektrokalorisen materiaalien ulkoisen sähkökentän hyödyntämisestä. Peltier-elementit myös pääasiallisesti omaavat alle 0,3 COP-arvon, joka on triviaalinen verrattuna elektrokaloristen materiaalien saavuttamiin COP-arvoihin, jotka liikkuvat 7–10 alueella.

6.2.1 Elektrokaloriset materiaalit

Magnetokalorisista materiaaleista poiketen elektrokalorisessa teknologiassa ei ole yhtäkään tiettyä materiaalia, jota voitaisiin kutsua teknologian standardimateriaaliksi. Ensimmäisistä prototyyppilaitteista lähtien materiaaleina on hyö-

dynnetty erilaisia ferrosähköisiä materiaaleja, joiden tarkka rakenne on vaihdellut olosuhteista, laitteistosta sekä prototyypin rakentamisen hetkellä oloista, ajankohtaisista materiaaleista riippuen. [12; 65.]

Elektrokaliset materiaalit voidaan erottaa eri ryhmiin riippuen materiaalien rakenteellisesta koostumuksesta sekä materiaalin muodosta [57]. Nämä eri materiaalikoostumukset ovat:

- Yksikiteiset materiaalit
- Keraamiset materiaalit
- Polymeerit.

Nämä materiaalit luokitellaan seuraavaksi

- Paloihin (paksuus $\geq 100\mu\text{m}$)
- Paksuihin kalvoihin (paksuus $\sim 10\mu\text{m}$)
- Ohuisiin kalvoihin (paksuus $\leq 1\mu\text{m}$).

Yksikiteisten materiaalien kohdalla materiaali voi ainoastaan esiintyä pala muodossa, sillä materiaalien kristallograafisen rakenteen vuoksi suuren elektrokalisen ilmiön vaatimat ulkoiset sähkökentät ovat liian voimakkaita yksikiteisille kalvoille johtaen kalvon halkeamiseen. Materiaalin ollessa palana ulkoisen kentän voimakkuutta tarvitsee edelleen varoa materiaalin halkeamisen varalta. Rakenteen heikkouden vuoksi käytettävien heikkojen ulkoisten kenttien vuoksi yksikiteiset materiaalit eivät ole kykeneväisiä edes kohtuullisiin muutoksiin niiden entropiassa tai lämpötilassa. Näistä syistä yksikiteisiä materiaaleja ei yleisesti ottaen edes harkita käytännön sovellutuksiin. [57.] Muutamia mainittavia yksikiteisiä materiaaleja esitellään taulukossa 2.

Taulukko 2. Yksikiteisiä elektrokalisia materiaaleja [57]

Kemiallinen nimike	Rakenne
$0,72Pb\left(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}}\right)O_3$ $- 0,28PbTiO_3$	Relaxori Lyijy-Titaniitin, yksikiteinen, ferrosähköinen johdannainen
$[MDABCO](NH_4)I_3$	Metallivapaa yksikide perovskiitti

Ottaen huomioon, että yksikiteiset materiaalit eivät kykene yli 1K lämpötilamuutoksiin, $[MDABCO](NH_4)I_3$:n demonstroima 16K lämpötilamuutos, kohteessaan elektrokalisesta ilmiöstä, tekee materiaalista anomalian yksikiteisten materiaalien joukossa [57.]

Keraamiset elektrokaliset materiaalit ovat huomattavasti käytännöllisempiä verrattuna yksikiteisiin materiaaleihin. Keraamisia materiaaleja voidaan myös hyödyntää jokaisessa, edellä mainituista muodoista. Materiaalit omaavat myös kaksi tärkeintä elektrokaliselta materiaaleilta vaadittua ominaisuutta: korkea lämmönjohtavuus sekä heikko sähkönjohtavuus. [57.] Merkittävimpiä keraamisia elektrokalisia materiaaleja ovat taulukossa 3 mainitut esimerkit.

Taulukko 3. Keraamisia elektrokalisia materiaaleja [57]

Kemiallinen nimike	Rakenne
PLZT-materiaaliluokka	Lyijy-Lantaani-Zirkonium-Titaniitti yhdisteet
$Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0.85}Ti_{0.15}O_3$	PLZT-luokan materiaali
$Pb_{0.8}Ba_{0.2}ZrO_3$	Lyijy-Barium-Zirkoniumoksidi relaxori
$Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.75}Sn_{0.18}Ti_{0.07})O_3$	Lyijy-Lantaani-Zirkonium-Tina-Titaniitti-Happi PLZST-luokan antiferrosähköinen yhdiste
$BaTiO_3$	Bariumtitanaatti, perovskiitti

Keraamisissa elektrokalisista materiaaleista PLZT-materiaalit omaavat eniten potentiaalia käytännön sovellutuksissa. Esimerkiksi

$Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0.85}Ti_{0.15}O_3$ -yhdiste on erikseen mainittu, sillä se omaa paljon

potentiaalia lämpöpumppusovelluksessa. Kyseinen materiaali demonstroi 12K lämpötilamuutoksen kokiessaan elektrokaloisen ilmiön, jolla on $\Delta E = 90MVm^{-1}$. [57.]

Viimeisenä elektrokaloisten materiaalien luokkana ovat polymeerit, joiden voidaan kaikkien laskea kuuluvan P(VDF)-kopolymeeriluokkaan. PVDF:n polymerisointiprosessissa materiaaliin voidaan lisätä lukuisia muita monomeerejä, kuten CTFE:tä, TrFE:tä, VDF:ää sekä CFE:tä, jolloin PVDF:n elektrokaloiset ominaisuudet muuttuvat riippuen lisättyjen monomeerien määrästä. Eniten käytännön potentiaalia elektrokaloisessa jäädytyksessä demonstroi polymeeriyhdisteen P(CDF-TrFE-CFE)/BST, nanokomposiitit. [57.]

6.3 Elastokalorinen ilmiö

Ilmiö perustuu elastokalorisen materiaalin latenttilämmön siirtymiseen materiaalin kokiessa faasimuutoksen, jossa materiaali muuttuu austeniittisestä martensiittiseksi. Termit "austeniittinen" sekä "martensiittinen" voivat olla hieman hämmentäviä, sillä ne yleisesti ottaen liittyvät metallurgiaan ja kuvaavat jonkin metallin mikrorakenteita, mutta ottaessa huomioon, että miltei jokainen elastokalorisessa jäädytyksessä hyödynnetyistä materiaaleista on pohjimmiltaan metallia, termit käyvät enemmän järkeen. Shape-Memory-alloy (SMA), suomeksi muistimetallit, luovat pohjan miltei jokaiselle elastokaloriselle materiaalille. Kun muistimetalli altistetaan sykliselle yksiakseliselle kuormitusjännitteelle (esim. venytys), materiaali kokee tietyssä stressitilassa faasimuutoksen, jossa se alkaa muuttua austeniittista martensiittiksi, ja samalla materiaalin entropia alkaa pienentyä ja materiaali vapauttaa latenttia lämpöenergiaansa. Prosessi voidaan toteuttaa päinvastaisesti, joka mahdollistaa materiaalien käytön jäädytyksessä. [66; 67.]

6.3.1 Elastokaloriset materiaalit

Elastokalorista ilmiötä voi demonstroida helposti esimerkiksi käyttämällä luonnonkumista valmistettua kuminauhaa ja venyttämällä sitä. Kumi ei kuitenkaan ole ominaisuuksiltaan riittävän hyvä, jotta sitä voitaisiin hyödyntää materiaalina elastokalorisissa tarkoituksissa. Ottaen huomioon, että materiaalin täytyy

kyetä kestämaan jatkuvaa syklistä stressiä monien miljoonien kiertoprosessien ajan sekä samalla omata muita elastokaloristen laitteiden vaatimia ominaisuuksia, kuten erinomaisia lämmönsiirtokykyjä sekä elastisuutta, voidaan todeta, että tarvitaan hyvin erikoinen materiaali, jotta voidaan täyttää nämä kriteerit. [68.]

Erilaiset muistimetallit (SMA):t omaavat tarvittavat materiaaliominaisuudet, ja varsinkin nitinolia pidetään ehdottomasti parhaimpana vaihtoehtona elastokalorisiin tarkoituksiin [69]. Nitinol, on nikkelistä sekä titaanista valmistettu metalliseos, joka on erittäin kestävä sekä elastista ”muistimetallia”, joka myös omaa elastokalorisia ominaisuuksia. Perinteistä nitinolia voidaan myös muokata vaihtelemalla materiaalin sisältämiä nikkeli- sekä titaanimääriä sekä joissakin tapauksissa myös lisäämällä seokseen esimerkiksi mangaania tai kuparia. Kaikki nämä muutokset vaikuttavat tavalla tai toisella materiaalin demonstroiman adiabaattisen lämpötilamuutoksen suuruuteen. Suurimman lämpötilamuutoksen näistä materiaaleista on tuottanut $Ni_{50.5}Ti_{49.5}$ (58K). Materiaalin suuri lämpötilamuutos ei kuitenkaan tee siitä automaattisesti parhaita vaihtoehtoa, vaan materiaalin stressinsietokyky täytyy myös huomioida. Ottaen tämän huomioon $Ni_{34}Ti_{54}Cu_{12}$ voisi toimia todella hyvänä vaihtoehtona käytännön sovellutuksissa, sillä materiaali omaa edelleen nitinolille omaiset lämmönsiirto-ominaisuudet, mutta kykenee lisäksi selviytymään yli 10 miljoonasta faasimuutoksesta ilman vaurioita tai muutoksia materiaalissa. Kyseinen materiaali myös omaa pienen hystereesin verrattuna muihin Ni-Ti-pohjaisiin metalliseoksiin. [69; 70.]

6.4 Barokalorinen ilmiö

Barokalorinen ilmiö on uusin ja täten vähiten tutkituin kaikista kalorisista ilmiöistä. Barokalorisen ilmiön toiminta on hyvin samankaltainen kuin elastokalorisen ilmiön, sillä erotuksella että barokalorisessa ilmiössä, materiaalia puristetaan venytyksen sijasta. Tästä syystä emme puhu barokalorisen ilmiön teoriasta tämän enempää.

6.4.1 Barokaloriset materiaalit

Barokaloristen materiaalien standardimateriaalina voitaisiin pitää materiaali-joukkoa, jota kutsutaan nimellä ”muovikiteet”. Muovikiteet koostuvat suurista orgaanisista molekyyleistä, jotka muodostavat kidehilarakenteen. Molekyylien ”pallomaisen” muodon vuoksi molekyylit voivat suuntautua uudelleen, jonka vuoksi materiaaleilla on hyvin suuret vapausasteet. Kun tällainen materiaali käy lävitse ensimmäisen asteen faasimuutoksen, materiaali kokee todella suuria entropiamuutoksia, jotka ovat usein 100 Kelvinin luokkaa. Muovikiteet myös vaativat suhteellisen pieniä paineita toimiakseen (~100MPa) verrattuna aikaisempien materiaalien vaatimiin (+400MPa) paineisiin. [71; 72.]

Ennen muovikiteiden käyttöä barokalorisissa sovellutuksissa hyödynnettiin usein erilaisia perovskittejä sekä elastomeerejä, mutta näiden vaatimat paineet ovat liian suuria, jotta materiaaleja voitaisiin ikinä hyödyntää käytännön sovellutuksessa. Uusimpana sekä kenties lupaavimpana lisäyksenä barokaloristen materiaalien kirjoon on materiaali nimeltä fullerite C_{60} , jonka rakenne mahdollistaa materiaalin hyvin pienen hystereesin sekä suhteellisesti pienen paineen (50MPa), jossa barokalorisen ilmiön huippu ilmenee. Barokaloriikka myös mahdollistaa kenties parhaimman tämänhetkisen materiaalin (luonnonkumin) käytön. [71; 72.] Seuraavaksi listataan lupaavimmat barokaloriset materiaalit (taulukko 4).

Taulukko 4. Merkittäviä barokalorisia materiaaleja [71; 72]

Kemiallinen nimike	Rakenne
$C_5H_{12}O_2$	Neopentyyliglykoli, kuuluu muovikide luokkaan
Fullerite C_{60}	Koostuu täysin hiilimolekyyleistä.
PVDF-TrFE-CTFE	Polyvinylideenifluoridi-Trifluorieteeni-Klorotrifluorieteeni, terpolymeeri
(NR)	Luonnonkumi

6.5 Monikalorinen ilmiö

Yksikaloristen materiaalien ja järjestelmien kehittäminen on myös luonut pohjaa teknologialle, jossa haluttuja ominaisuuksia demonstroivia rautapitoisia, yksikalorisia materiaaleja sekä näiden materiaalien kalorikohtaisia ilmiöitä voidaan yhdistää. Teoreettisessa monikalorisessa järjestelmässä materiaali demonstroi moninkertaisen lämpövasteen, sillä materiaali reagoi lukuisiin ulkoihin kenttiin samanaikaisesti. Tämä kyky johtuu magneettisten, polaaristen sekä rakenteellisten vapausasteiden samanaikaisista esiintymisistä materiaalin kokiessa faasimuutoksen. Nämä faasimuutokset voidaan selittää Clausius-Clapeyronin yhtälöllä, jonka perusteella voidaan laskea järjestelmän kaikkien kaloristen ilmiöiden esittämät lämpövasteet joko yhdessä tai erikseen. [73.]

Monikalorinen ilmiö on hyvin uutta teknologiaa jopa kaloristen ilmiöiden suhteen, eikä ainuttakaan monikalorista ilmiötä hyödyntävää laitetta tai prototyyppiä ole vielä rakennettu, vaikkakin joitain kokeita materiaalien saralla on tehty. [73.]

6.5.1 Monikaloriset materiaalit

Teknologia nuoresta iästä huolimatta tutkijat ovat selvittäneet lukuisia materiaaleja, joita pitäisi voida teoriassa hyödyntää monikalorisissa sovellutuksissa. On myös teorioitu, että hyvin monia ensimmäisen asteen materiaaleja pitäisi pystyä hyödyntämään käyttäen lukusia kenttiä samanaikaisesti. Toimivampana esimerkkinä on esitetty magnetokalorisen ilmiön sekä mekaanokalorisen ilmiön hyödyntämistä samanaikaisesti. Näiden ilmiöiden ”yhdistäminen” mahdollistaa järjestelmän käyttölämpötila-alueen suurenemisen ja näin nostaa järjestelmän käyttöpotentiaalia. [74; 75.]

Tällä yhdistelmällä on myös saavutettu parhaita tuloksia hyödyntämällä Heusler-yhdisteitä, jotka ovat ferromagneettisia muistimetalleja. Perinteisesti Heusler-yhdisteitä on pidetty elastokalorisina materiaaleina, mutta johtuen niiden magneettisista ominaisuuksista näitä hyödyntämällä on onnistuttu nostamaan elastokalorista jäähdytyskapasiteettia noin 20 % kohdistamalla materiaaliin samanaikaisesti myös magneettikenttä. [73.]

7 OPINNÄYTETYÖN MENETELMÄT

Olemme nyt käyneet läpi aihealueen historian, teknologiaan kuuluvat käsitteet sekä yleiseen toimintaan liittyvää teoriaa. Oli tarpeen esitellä aihe kunnolla ennen varsinaisen opinnäytetyöaiheen käsittelemistä, sillä käsiteltävänä oleva aihe on hyvin uutta, ja haluan, että lukija kykenee ymmärtämään seuraavissa osiossa käsiteltävät asiat.

7.1 Integratiivinen kirjallisuuskatsaus menetelmänä

Opinnäytetyö toteutettiin integratiivisen kirjallisuuskatsauksen menetelmällä johtuen aihealueen sekä tutkimuskysymysten laajuudesta. Integratiivinen kirjallisuuskatsaus soveltuu käytettäväksi silloin, jos tutkittavaa aihealuetta halutaan esitellä mahdollisimman monipuolisesti sekä helppolukuisesti. Integratiivinen kirjallisuuskatsaus sallii tutkimustiedon lisäksi myös empiirisen sekä teoreettisen kirjallisuuden hyödyntämisen, joka on todella tärkeää ottaen huomioon käsiteltävänä olevan aihealueen tuoreuden. Integratiivinen kirjallisuuskatsaus myös mahdollistaa erilaisten käsitteiden sekä teoreettisen tiedon tarkastelun, joka on ehdottomasti vaadittua tässä tapauksessa. Integratiivisen kirjallisuuskatsauksen pääpointtina on kerätä yhteen aihealueesta kirjoitettu tieto ja rakentaa siitä luettava sekä monipuolinen kokonaisuus. [76.] Integratiivisen kirjallisuuskatsauksen vaiheet on esitelty kuvassa 14.



Kuva 14. Integratiivisen kirjallisuuskatsauksen rakenne. [76]

7.2 Aineiston hankinta

Aineiston hankinnassa tulee huomioida, että valtaosa aihealuetta käsittelevistä raporteista käsittelee hyvin yksityiskohtaisesti jotakin tiettyä kalorista ilmiötä, materiaalia tai termodynaamista toimintaa. Voidaan siis todeta, että tarvitsemme lukuisia lähteitä, joiden pohjalta voimme rakentaa helppolukuisen, koko teknologian kattavan työn.

Integratiivisessa kirjallisuuskatsauksessa vaatimuksena on, että kirjoittaja luettelee käyttämänsä hakusanat, tietokannat, etsintästrategia sekä lähdekriteerit [76].

Kirjallisuuskatsauksessa käytettyä aineistoa etsin seuraavista tietokannoista:

- ArXiv
- ScienceDirect
- ResearchGate
- NCBI (National Center for Biotechnology Information)
- Science.org
- IIFIR (International Institute of Refrigeration).

Kirjallisuuskatsausosuudessa tiedonhaku tapahtui täysin englannin kielellä, sillä kalorista ilmiöistä tai materiaaleista ei suomeksi ole J. Peräntien väitöskirjaesittelyä lukuun ottamatta ainoatakaan mainintaa. Peräntie käyttää esittelyssään elektrokaloirikasta sanaa ”sähkökalorinen”, mutta kun huomioidaan, että tekemässäni työssä käsitellään kaikkia kalorisia ilmiöitä sekä materiaaleja, eikä jokaiselle ole olemassa suomen kielen vastinetta, jatkan ”elektrokaloirisen” sanamuodon käyttöä, jotta työn kieliopillinen yhteneväisyys säilyy.

Kriteereinä tiedonhaussa vaadin raporttien kirjoittajilta vahvaa koulutustaustaa jostakin aihealueeseen liittyvistä aloista, aikaisempia tutkimusraportteja liittyen aiheeseen sekä viittauksia varmistetusti luotettavien tutkijoiden teoksiin. Lähteet tuli myös olla julkaistu jossakin edellä mainituista tietokannoista tai jonkin tunnetun ja luotettavaksi todetun järjestön tai instituution sivuilla.

Integratiivisessa kirjallisuuskatsauksessa kirjoittajan tulee myös mainita käyttämänsä hakusanat, joita hyödynnettiin tiedonhaussa. Yleisesti integratiivista kirjallisuuskatsausta hyödyntävissä teksteissä listataan hyvin tarkasti muutamia käytettyjä hakusanoja. Tämän työn tutkimuskysymykset ovat normaalia laajempia, joten hakusanoja on myös normaalia enemmän. [76.] Tiedonhaussa on käytetty seuraavia hakusanoja erilaisina yhdistelminä:

- Caloric
- Cooling
- Potential
- Material
- Performance
- Effect
- Heat pump.

7.3 Tiedonhaku ja lähdekriittisyys

Tiedonhaussa käytettiin seuraavia kriteerejä:

- Artikkelin täytyy olla kirjoitettu englanniksi.
- Artikkelissa tutkitaan kalorista teknologiaa.
- Artikkelin luojilla täytyy olla aikaisempaa taustaa teknologiasta.
- Artikkelissa pitää olla viittauksia alan johtavien tutkijoiden töihin.
- Artikkelin käsittelee valittuja tutkimuskysymyksiä.

Lisäksi haussa suosittiin artikkeleja, jotka käsittelevät kalorisen teknologian hyödyntämistä jäähdytyksessä, sekä artikkeleja, joissa käsitellään kaikkia kalorisia teknologioita.

ArXiv

Tiedonhaku aloitettiin käyttämällä hakusanaa "caloric" ja suodattamalla otsikon perusteella. Tämä antoi tulokseksi 97 erilaista viitettä. Osa näistä artikkeleista käsittelee jo kumottua ns. "kalorista teoriaa". Hakutuloksia voidaan rajata lisää käyttämällä hakusanaa "effect". Tämä rajasi viitteet 26:een, ja pikaisella tarkastelulla voimme todeta, että kaikki artikkelit käsittelevät haluamme aihealuetta. Voimme edelleen rajata tuloksia käyttämällä "cooling" hakusanaa "abstract"-osiossa, jolloin jäljelle jää 8 eri artikkelia. Näistä voimme pikaisella tarkastelulla suodattaa edelleen joitakin artikkeleja, sillä osassa käsitellään ainoastaan jonkin tietyn materiaalin jäähdytystehokkuutta tai kalorisia ominaisuuksia. Manuaalisen suodatuksen jälkeen jäljelle jää 2 artikkelia. Artikkelien kirjoittajien aikaisempia töitä sekä koulutustaustaa tutkimalla voimme todeta, että nämä 2 työtä voidaan voimassa olevien kriteerien puitteissa hyväksyä käytettäväksi.

ScienceDirect

Tiedonhaku aloitettiin jälleen käyttäen hakusanaa "caloric". Tämä antoi tässä tapauksessa 110 930 osumaa, joista suurin osa on ravitsemukseen liittyviä tutkimuksia. Lisäämällä hakuun termin "effect", voidaan tulokset rajata reilusti tarkemmiksi, ja saamme tulokseksi 2783 viitettä. Tästä voimme tarkentaa hakua termillä "cooling", joka rajaa osumat 137:ään. Viimeistään tässä vaiheessa voimme todeta, että ScienceDirect on tietokantana paljon suurempi ja kattavampi verrattuna ArXiv:iin, sillä samoilla hakusanoilla meillä on edelleen yli 100 osumaa. Haluamme etsiä tietoa liittyen kalorisen teknologian toiminta tehokkuuksiin, joten voimme käyttää hakusanaa "performance", joka jättää jäljelle 39 osumaa. Nyt voimme käyttää suodatinta, joka näyttää ainoastaan ilmaiseksi saatavilla olevat artikkelit. Näistä 39 osumasta voimme ilmaiseksi lukea koko artikkelin 7 tapauksessa. Pikaisella manuaalisella tarkastelulla voimme todeta, että näistä 7 artikkelista 6 käsittelee materiaaliikohtaisia asioita, joten emme välttämättä halua käyttää näitä artikkeleja. Jäljelle jäävä artikkeli täyttää kaikki asetetut kriteerit, ja tämä hyväksytään käytettäväksi.

ResearchGate

Tiedonhaku aloitettiin myös hakusanalla "caloric", joka antoi osumia noin 1000. ResearchGate ei näytä kunnolla, kuinka monta osumaa jollakin hakusanalla löydettiin, sivun hakupalkki on myös mielestäni puutteellinen, mutta pyrin dokumentoimaan tiedohakuprosessin parhaani mukaan. Voimme suodattaa terveyteen sekä ravitsemukseen liittyvät artikkelit pois käyttämällä lisäksi hakusanaa "cooling". Edelleen viittauksia löytyy yli 1000 näillä hakusanoilla, joten suodatetaan pois artikkelit, jotka ovat ainoastaan maksumuurin takana. Tämäkään ei näyttävästi muuta osumien määrää, joten päätin lähestyä ongelmaa eri näkökulmasta ja suodattaa tulokset niiden ajankohtaisuuden perusteella. Tämä ei tietenkään vähentänyt viittausten määrää, mutta heti ensimmäisellä sivulla löytyi lukuisia todella mielenkiintoisia artikkeleja, joiden luomissa oli toiminut joitakin kalorisen teknologian johtavimpia tutkijoita. Yhdellä sivulla siis näytetään 10 tulosta, ja päätin suodattaa potentiaalisimmat näistä. Valitsin 2 artikkelia, joiden uskoin olevan suureksi avuksi työn luomisessa.

NCBI

Tiedonhaku aloitetaan täysin samalla tavalla kuin aiemmin, ja etsitään ensin hakusanalla "caloric", joka antaa tässä tapauksessa 31 037 osumaa. Lisäämällä hakuun termin "cooling" voimme rajata tulokset 85 osumaan. Tästä voidaan suodattaa pois maksumuurin takana olevat tekstit, jolloin jäljelle jää 36 artikkelia. Tähän voidaan edelleen lisätä termi "heat pump", jonka jälkeen tuloksia on enää 3. Yksi näistä artikkeleista käsittelee ainoastaan yhtä kalorista teknologiaa, joten se voidaan poistaa laskuista. Jäljelle jäävä artikkeli täyttää vaaditut kriteerit, ja se hyväksytään käytettäväksi.

Science.org

Tiedonhaku aloitettiin samalla tavalla kuin muidenkin tietokantojen kohdalla, eli ensin käytettiin hakusanaa "caloric", joka tässä tapauksessa antoi 3437 osumaa. Näistä jälleen suurin osa liittyy ravitsemukseen, joten suodatetaan nämä pois hakusanalla "cooling", jolloin saadaan 431 osumaa. Nyt voimme käyttää hakusanaa "heat pump", jolloin osumat saadaan rajattua 59:ään. Li-

säämällä hakusanat "effect" sekä "material", saadaan osumat rajattua 45. Viimeiseksi käytetään hakusanaa "performance" jolloin jäljelle jää 26 osumaa. Jäljelle jäävät artikkelit suodatetaan manuaalisesti tarkastelemalla. Manuaalisella tarkastelulla saadaan yksi potentiaalinen käytettävä artikkeli, joka täyttää kriteerit.

IIFIIR

Viimeisenä tietokantana käytetään Kansainvälisen jäähdytysinstitiutin tietokantaa, joka voidaan jakaa viiteen eri osaan: FRIDOC, monitorointiin, uutisiin, tietosanakirjaan sekä tapahtumiin. Tiedonhaussa keskitymme ainoastaan FRIDOC-tietokantaan. Tiedonhaku aloitetaan hakusanalla "caloric", joka tuottaa 1152 osumaa. Määrää voidaan edelleen pienentää käyttäen hakusanaa "cooling", joka tiputtaa osumat 844:ään. Määrää halutaan edelleen tiputtaa, joten käyttämällä hakusanoja "material" sekä "effect" saadaan osumat tiputettua 16:een. Manuaalisella tarkastelulla voidaan todeta, että 4 näistä artikkeleista täyttää kriteerit. Näistä artikkeleista 3 on maksumuurin takana, joten käyttöön otetaan 1 artikkeli.

Näiden tietokantojen ulkopuolelta työhön otetaan myös Henry Royce Institutin julkaisema artikkeli kalorista energianmuuntomateriaaleista, jonka löysin opinnäytetyön aikaisemmassa vaiheessa, ja halusin ehdottomasti ottaa sen työhön mukaan. Dokumentti on toteutettu yhteistyössä alan johtavien tutkijoiden kanssa, ja se tarjoaa erinomaista tietoa aiheesta.

7.4 Aineiston arviointi

Kirjallisuuskatsaukseen valikoitui 9 tutkimusta, jotka intergatiivisen kirjallisuuskatsauksen vaatimusten mukaisesti tulee arvioida. Kaikki artikkelimme ovat luonnoltaan tieteellisiä tutkimusraportteja, joista suurin osa on toteutettu käyttäen systemaattiseen katsaukseen verrattavissa olevaa menetelmää ja muutama, jotka voisi kuvata olevan ns. "scoping review" -menetelmällä toteutettuja. [76; 77.]

Kuten aiemmin mainittiin, raporttien kirjoittajilla tarvitsi olla vahva tausta teknologiasta sekä viittauksia työssä tunnetusti johtavimpien tutkijoiden, kuten X.

Moyan, W. Imamuran sekä H. Johran töihin. Voidaan siis todeta, että kirjallisuuskatsaukseen hyväksytyt aineistot sisältävät teknologian huippuosaajien kirjoittamaa tietoa, jolloin myös aineiston sisältöä voidaan pitää nykyisen ymmärryksen nimissä luotettavana (taulukko 5).

Taulukko 5. Kirjallisuuskatsauksen lähdetaulukko

nro.	Luojat, vuosi, organisaatio	Tietokanta	Aineiston kuvaus	Laatu	Keskeiset tulokset
1 [79]	Z. Xie, G. Sebald, D. Guyomar. 2016. Université de Lyon	ArXiv	Kaloristen ilmiöiden vertailua erilaisissa sovellutuksissa. Työssä paneudutaan normaalia enemmän barokaloriiseen ilmiöön.	Teknologia-vertailu	<ul style="list-style-type: none"> - Barokaloristen materiaalien ominaisuuksia - Luonnonkumin potentiaali
2 [45]	W. Imamura. 2016. LNLS, CNPEM, UNICAMP, UNIFESP	ArXiv	Raportti keskittyy kertomaan kalorisen teknologian yleistä teoriaa, sekä antaa syitä sille miksi tarvittaisiin standardoitu laskentamalli	Teknologia-katsaus	<ul style="list-style-type: none"> - Luettelee standardoidun laskentamallin puutteen yhdeksi suurimmista haasteista alalla. - Sitoo eri kaloriset teknologiat yhteen
3 [61]	M. Masche, L. Ianniciello, J. Tusek, K. Engelbrecht. 2020. University of Denmark, University of Ljubljana.	ScienceDirect	Ehdottomasti syventyvin sekä luotettavin tutkimus, hystereesin vaikutuksista kaloristen ilmiöiden saralla.	Tutkimus	<ul style="list-style-type: none"> - Hystereesin vaikutukset ensimmäisen asteen materiaaleihin.
4 [80]	H. Johra, C. Bahl. 2022. CLIMA 2022.	ResearchGate	Artikkelissa paneudutaan kaloristen lämpöpumppujen tehokkuuteen sekä erilaisiin käyttötarkoituksiin enemmän taloteknisestä näkökulmasta	Konferenssi-paperi	<ul style="list-style-type: none"> - Lukuisia eri teknologiakohtaisia sovellutuksia - Simulaatio- ja prototyyppi lämpödataa
5 [81]	J. Schipper, D. Bach, S. Mönch et al. 2022. Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques IPM.	ResearchGate	Tutkimus, jossa selvitetään monien eri materiaalien energiatehokkuuksia verrattuna perinteisiin järjestelmiin	Tutkimus	<ul style="list-style-type: none"> - Kalorisen- ja perinteisen teknologian vertailusta keskenään saatuja tuloksia.
6 [62]	V.K. Pecharsky, J. Cui, D.D. Johnson. 2016. University of Iowa, Ames Laboratory.	NCBI	Artikkelissa käydään läpi hystereesin vaikutuksia, sekä selvitetään erilaisia ratkaisuja tähän ongelmaan	Teknologia-katsaus	<ul style="list-style-type: none"> - Uusia näkökulmia hystereesiongelman selvittämiseen

7 [68]	X. Moya, N.D. Marthur. 2020. University of Cambridge.	Science.org	Artikkelissa tuodaan esille loistavasti kalorisen teknologian perusteoria, sekä esitellään lukuisia prototyyppejä	Teknologia-katsaus	<ul style="list-style-type: none"> - Alustava teoria - Prototyypikuvat - Mittaustavan vaikutukset
8 [56]	Y. Hwang, S. Qian. 2022. International institute of refrigeration.	IIFIR	Artikkelissa luetellaan lupaavimpia materiaaleja, sekä potentiaalisia käyttötapoja kalorille materiaaleille.	Teknologia-katsaus	<ul style="list-style-type: none"> - Lupaavia materiaaleja - Erilaisia käyttötapoja
9 [12]	Henry Royce Institute, Institute of Physics, Institute for Manufacturing. 2020. rev. 2021. Lukuisia kirjoittajia	---	Loistava artikkeli, jossa luetellaan taulukkomaisesti materiaalien potentiaalisimpia sovellutuksia, sekä eri kaloristen teknologioiden haasteet. Lisäksi artikkelissa annetaan aikajajat kaikille teknologioille.	Etenemissuunnitelma	<ul style="list-style-type: none"> - Lukuisia sovellutuksia - Aikajajat

Aineiston tutkinnassa käytettiin metodina abduktiivista päättelyä, jossa työn tutkimuskysymykset rakentuvat teoriaohjautuvasti, aineiston sekä teorian jatkuvan vuoropuhelun pohjalta. Aineistosta kasatuille kysymyksille siis etsitään teoriapohjaisesta tiedosta vahvistusta. [78.]

8 TULOKSET

Kirjallisuuskatsauksen tulokset on jaoteltu neljään eri ryhmään tutkimuskysymyksiin vastaamisen helpottamiseksi.

8.1 Miksi tarvitaan vaihtoehtoinen tapa jäähdyttää?

Gloaalien keskilämpötilojen nousun jatkuessa ilmastonmuutoksen vaikutuksesta vaaditaan konkreettisia toimia kaikilta energiasektoreilta vähentämään saastuttavuutta sekä panostamaan kestäväan kehitykseen. Modernissa maailmassa suurimpana energian loppukuluttajana toimii rakennussektori, ja suurin osa tästä energiasta kuluu rakennusten jäähdyttämiseen, lämmittämiseen sekä lämpimän käyttöveden luomiseen. [80.] Näiden kolmen yhteenlaskettu osuus globaalista energiankulutuksesta nousee vuosi vuodelta, ja rakennusjäähdytyksen globaalien energiankulutuksen on ennustettu kolminkertaistuvan vuoteen 2050 mennessä [13]. Tätä kehitystä voidaan parhaiten selittää aiemmin mainitulla "ilmastointiparadoksilla", yleisen ostovoiman parantumisella sekä Aasian maiden elintason nousulla.

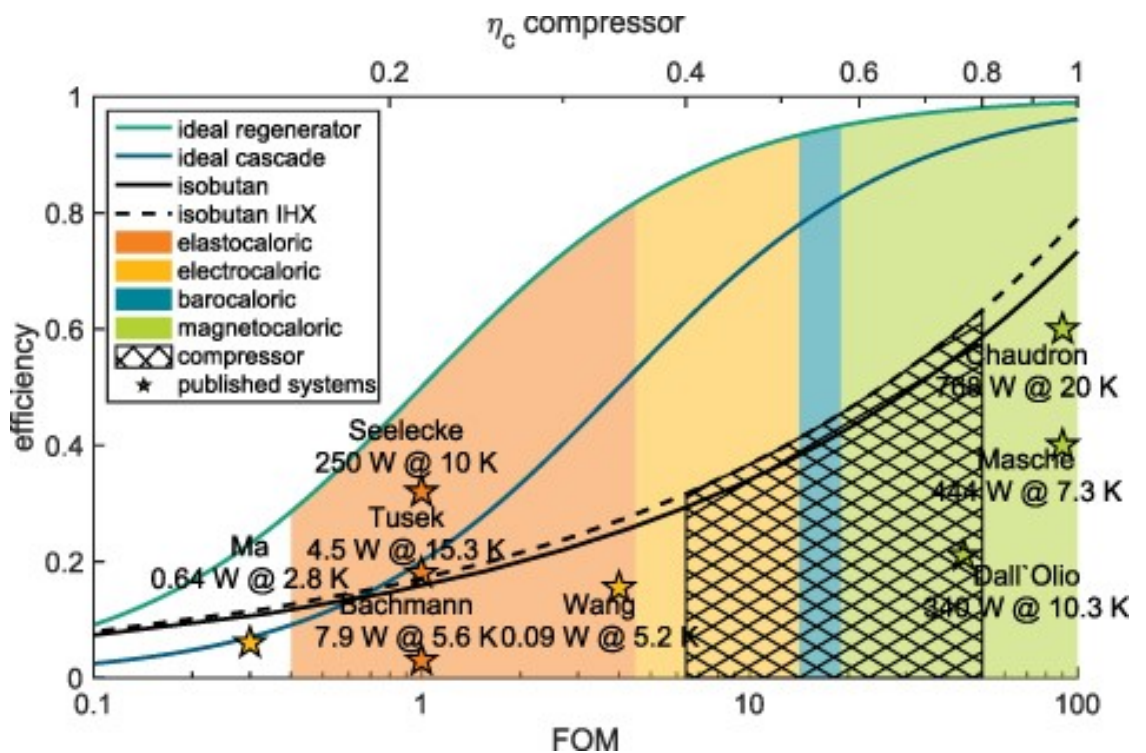
Vaikka aina voitaisiin rakentaa tehokkaampia järjestelmiä, ei tätä saa tehdä luonnon kustannuksella, ja samalla rakennusten, kulkuneuvojen, ruuan sekä lääkkeiden määrä nousee ajaen nykyistä jäähdytysteknologiaa sen äärirajoille [45]. Perinteisten kylmäainekiertoon pohjautuvien jäähdytyslaitteiden kehitys alkaa tasaantumaan ja hidastumaan merkittävästi, sillä teknologia on niin loppuun hiottua, että merkittävien parannusten löytäminen sekä toteuttaminen on hyvin haastavaa [81].

Perinteisten korkean GWP-arvon omaavien kylmäaineiden korvaajia on kehitetty lukuisia, mutta näillä kaikilla on omat ongelmansa syttyvyyden, lämmönsiirto-ominaisuuksien, valmistamisen tai yhteensopivuuksien kanssa [12]. Nämä nykyisen teknologian ongelmat ovat saaneet tutkijat etsimään vaihtoehtoisia tapoja jäähdyttää, lämmittää sekä luoda lämmintä käyttöväettä rakennuksissamme, ja näihin tarkoituksiin yhtenä potentiaalisimpana vaihtoehtona ovat nousseet erikaloriset teknologiat [80].

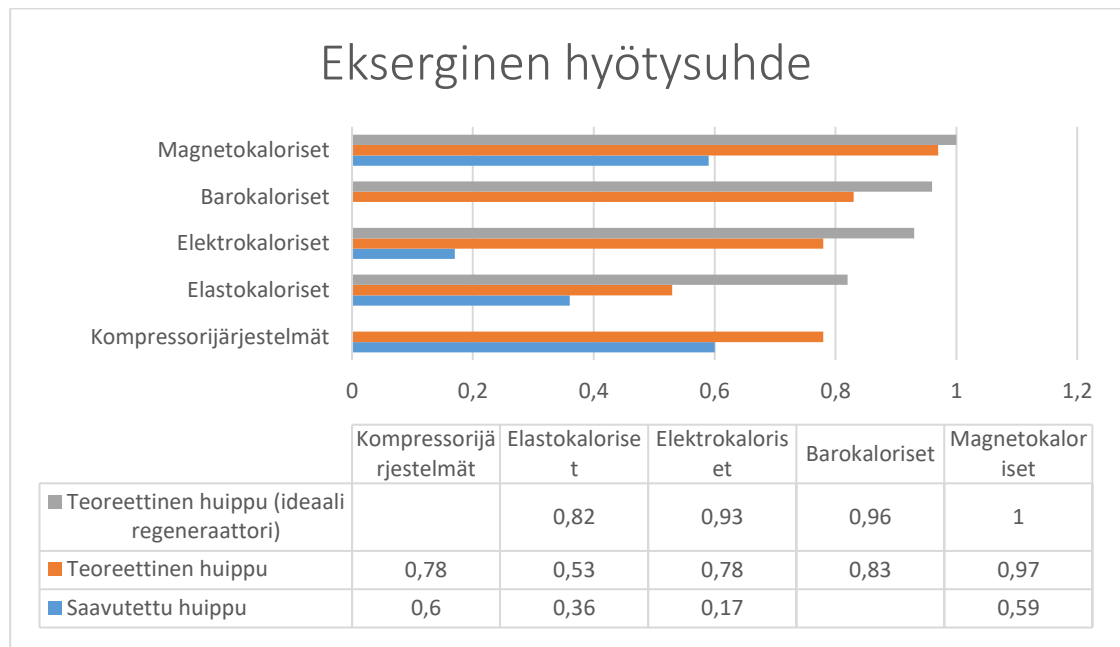
8.2 Mikä on kalorisen teknologian potentiaali jäähdytyksessä?

Kalorisiin ilmiöihin pohjautuvat järjestelmät ovat osoittaneet potentiaalia saavuttaa kompressoripohjaisten järjestelmien kaltaisia tai suurempia COP-arvoja. Barokaloriseen sekä magnetokaloriseen ilmiöön pohjautuvat järjestelmät ovat jo nyt osoittaneet, että ne ovat parhaassa mahdollisessa tapauksessa kykeneväisiä COP-arvoihin, joita ei voida edes teoriassa saavuttaa sataprosenttisesti energiatehokkailla kompressoripohjaisilla järjestelmillä. Tämä esitetään kuvassa 15. [45; 81.]

Syy siihen, miksi ideaalilla kompressorilla varustettu perinteinen järjestelmä kykenee saavuttamaan parhaimmassa tapauksessa vain noin 80-prosenttisen eksergisen hyötysuhteen, johtuu kompressorin puristusvaiheen aikaisesta kuumumisesta sekä ylikuumentumisesta. Sisäistä lämmönsiirintä hyödyntämällä voidaan saavuttaa hieman parempia tuloksia, mutta tässäkin tapauksessa hyötysuhde nousee vain muutamalla prosentilla. Tätä ns. ”kompressoripohjaisten järjestelmien kuollutta aluetta” voidaan havainnollistaa kuvasta 15. [81.]



Kuva 15. Hyötysuhde esitettynä kompressorin hyötysuhteen sekä hyötysuhdeluvun funktiona. Diagrammista on mahdollista havainnoida kaloristen laitteiden hyötysuhdepotentiaalia sekä ”kompressorijärjestelmien kuollutta aluetta”. [81]



Kuva 16. Kaloristen laitteiden mahdolliset hyötysuhdepotentiaalit verrattuna kompressoripohjaisiin järjestelmiin [Helenius; 81]

Kalorisen teknologian perustan luovat kaloriset materiaalit ovat luonnoltaan kiinteän olomuodon aineita, eivätkä ne tarvitse toimiakseen mitään ympäristölle haitallisia nesteitä tai kaasuja. Kalorinen teknologia ei myöskään aiheuta

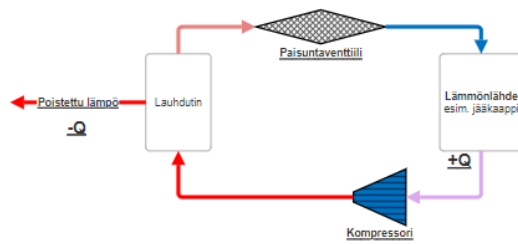
potentiaalista vaaraa ympäristölle mahdollisen vuodon tai rikkoutumisen sattuessa. Tämä johtuu materiaalien haihtumattomuudesta, mikä tarkoittaa, että materiaalien GWP-arvo on käytännössä 0. [12.] Järjestelmässä, jossa hyödynnetään aktiiviregeneraattoria, käytetään lämmönsiirtonestettä, mutta tämä neste on myrkytöntä vesipohjaista lientä, joka ei mahdollisen vuodon sattuessa aiheuta ympäristölleen vaaraa [80].

8.3 Miten kalorista teknologiaa voidaan hyödyntää jäähdytyksessä?

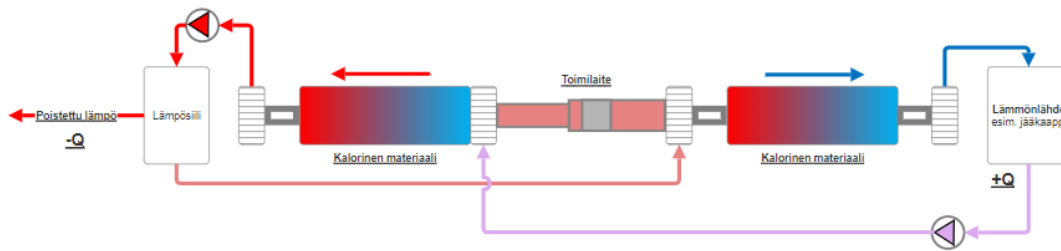
Vertailtaessa perinteistä sekä kaloriseen teknologiaan pohjautuvaa lämpöpumppua voidaan todeta, että pohjimmainen toimintaperiaate on molemmilla laitteilla hyvin samankaltainen. Suurin ero näiden kahden lämpöpumpun välillä on se, että aktiiviregeneroiva kalorinen lämpöpumppu vaatii erillisen nestekiertoisen piirin siirtämään lämpöä haluttuun paikkaan. Perinteisessä järjestelmässä kylmäaine toimii vastedes sekä työ- että siirtoaineena, joka selittää näiden kahden kaavion välisen suurelta vaikuttavan eron.

Kuvassa 17 esitetyissä jääkaappisovellutuksista monimutkaisuudesta huolimatta kalorinen lämpöpumppu toisi lukuisia etuja verrattuna perinteiseen, kompressoritoimiseen jääkaappiin. Kalorista lämpöpumppua hyödyntävä jääkaappi olisi huomattavasti hiljaisempi, kevyempi sekä ennen kaikkea energiatehokkaampi verrattuna perinteiseen kompressoripohjaiseen jääkaappiin. Lisäksi jääkaappi ei pitäisi sisällään lainkaan haitallisia kylmäaineita eliminoiden mahdollisten vuotojen aiheuttamat ympäristöriskit.

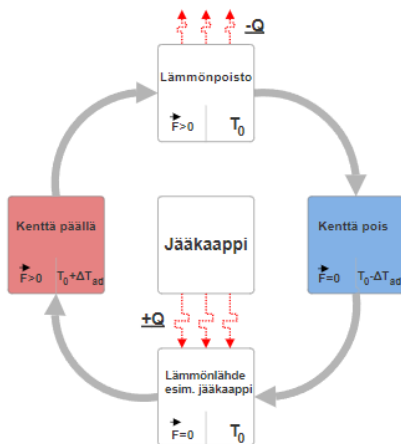
Kompressoripohjainen lämpöpumppu



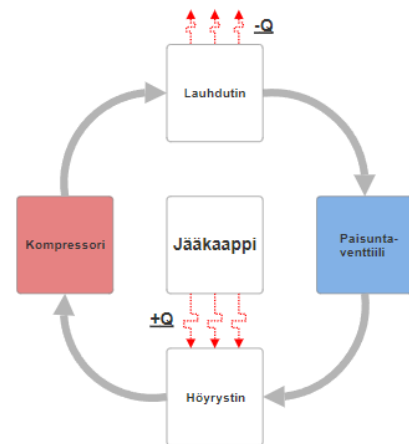
Aktiiviregeneroiva kalorinen lämpöpumppu



Aktiiviregeneroiva kalorinen lämpöpumppu



Kompressoripohjainen lämpöpumppu



Kuva 17. Kalorinen- ja kompressoripohjainen lämpöpumppu jääkaappikäytössä [Helenius]

Jääkaappien lisäksi kalorisia lämpöpumppuja voitaisiin hyödyntää täysin samoissa sovellutuksissa, joissa nykyisin käytetään kompressoripohjaisia lämpöpumppuja. Eroja eri kaloristen teknologioiden välillä kuitenkin on, ja jokin tietty kalorinen teknologia saattaa toimia jossakin sovellutuksessa paremmin kuin toinen. Seuraavaksi käydään läpi, miten erikalorisia teknologioita voitaisiin parhaiten hyödyntää käytännön sovellutuksissa.

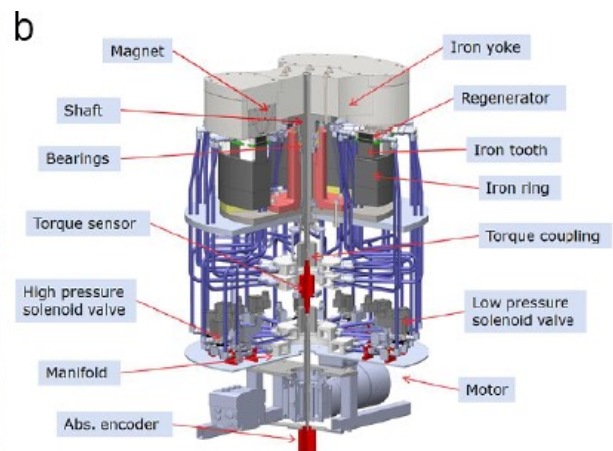
Magnetokaloriset lämpöpumput

Magnetokaloriikka, on ainoa kalorisista teknologioista, jota on käytetty käytännön tarkoituksessa sekä ainoa, johon pohjautuvat prototyypit kykenevät tällä hetkellä perinteisten kompressoripohjaisten lämpöpumppujen kaltaisiin jäähdytystehoihin sekä COP-arvoihin. [79; 81.]

Magnetokalorista lämpöpumppua on esimerkiksi jo hyödynnetty viinikaappien rakentamisessa, jossa kaapin sisäisen lämpötilan halutaan pysyvän noin 12 asteessa. Toisena sovellutuksena nykyiselle magnetokaloriselle teknologialle voisi olla esimerkiksi ilmankuivaimissa. [81.]

Magnetokalorisia lämpöpumppuja niiden ollessa täydessä potentiaalissaan voitaisiin hyödyntää kaikissa samoissa sovellutuksissa, joissa nykyisin hyödynnetään kompressoripohjaisia lämpöpumppuja. Teknologian simulaatiodata näyttää, että magnetokaloriikkaa voitaisiin pystyä hyödyntämään mm. jäähdytyksessä, lämmityksessä sekä lämpimän veden luomisessa. [80.]

Esimerkkinä yhdestä potentiaalisesta käyttösovellutuksesta esitellään kuvassa 18. Kyseessä on "MagQueen"- magnetokalorinen lämpöpumppu, joka suunniteltiin vastaamaan keskikokoisen tanskalaisen omakotitalon lämmitystarpeeseen. Laite onnistui tuottamaan 950 W edestä lämmitysenergiaa. [85.]

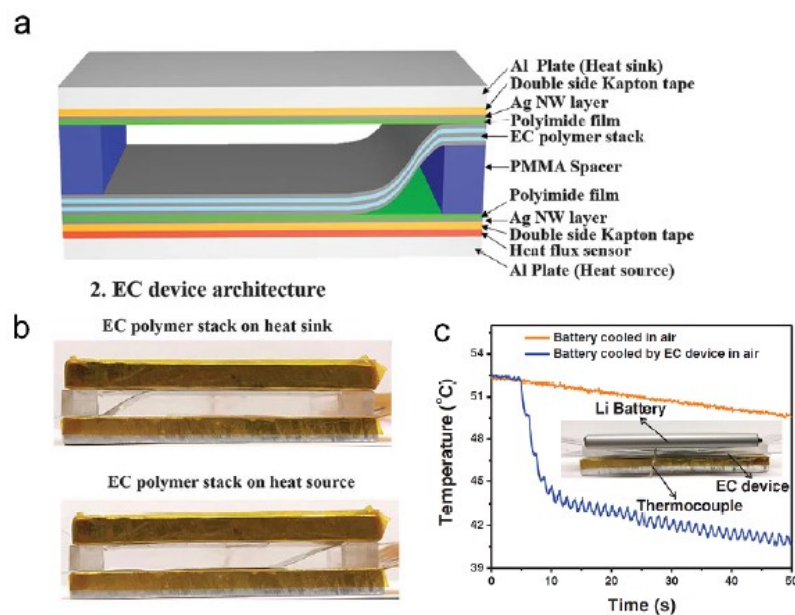


Kuva 18. "MagQueen"- magnetokalorinen lämpöpumppuprototyyppi [68]

Elektrokaliset lämpöpumput

Verrattuna muihin kaloriin teknologioihin elektrokaliset lämpöpumput eivät ole tämänhetkisinä materiaaleilla kykeneväisiä saavuttamaan korkeita ΔT -arvoja, joten ne ovat yksinään lähes hyödyttömiä rakennusjäähdytyksessä [12].

Elektrokalisen teknologian käyttöä tosin puoltaa elektrokalisien lämpöpumppujen yksinkertaisuus sekä verrattaen todella pieni koko, joka voidaan todeta kuvassa 19 esitetystä elektrokalisesta lämpöpumppurakennekuvasta. Tästä syystä elektrokalisia lämpöpumppuja voitaisiin soveltaa esimerkiksi komponenttijäähdytyksessä sekä erilaisissa kylmälaukuissa ja pienissä jääkaapeissa [9], sillä vaikka teknologia ei ole muihin kaloriin teknologioihin verrattuna kovin tehokasta, omaa se silti huomattavasti suuremman jäähdytyspotentiaalini verrattuna esimerkiksi lämpösähköelementteihin, jotka ovat tällä hetkellä johtava teknologia kiinteiden lämpöpumppujen luokassa. [45.]



Kuva 19. Elektrokalisen lämpöpumpun rakennekuva [56]

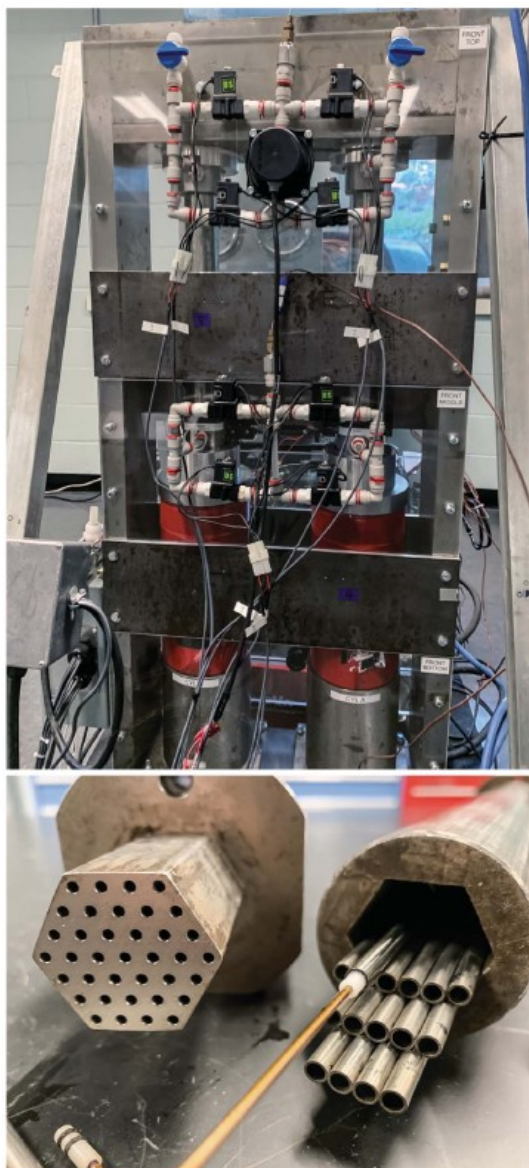
Useat elektrokaliset materiaalit (esimerkkinä $BaTiO_3$) demonstroivat elektrokalisen ilmiön lisäksi lämpötilanmuutoksia ollessaan muiden ($BaTiO_3$ tapauksessa yksiaksiaalinen venytys sekä puristus) ulkoisten kenttien vaikutuksessa. Tästä syystä yksi elektrokalisen ilmiön parhaista sovellutuksista voisi olla sen soveltaminen monikalorisessa järjestelmässä. Elektrokalisia ilmiötä voitaisiin hyödyntää monikalorisessa järjestelmässä suurentamaan järjestelmän

potentiaalista lämpötilaeroa sekä haluttaessa vaikuttaa johonkin materiaaliin siten, että sen toiminnallinen lämpötila saadaan muutettua elektrokalisen ilmiön kautta jonkin toisen (pääasiallisen) kalorisen ilmiön kannalta ihanteellisemmaksi. [45.]

Mekanokaliset lämpöpumput (Elasto- ja barokalorinen)

Vuonna 2014 Yhdysvaltain energiaministeriö (USDOE) virallisesti nimesi elastokalisen lämpöpumpun lupaavimmaksi kompressoripohjaisten lämpöpumppujen korvaajaksi. Mekanokalisen teknologian suosio pohjautuu materiaalien esittämistä suuren kokoluokan kalorisista ilmiöistä sekä materiaalien verrattaen halvoista hinnoista. Verrattuna magneto- sekä elektrokaloriin lämpöpumppuihin mekanokalorinen ilmiö on myös helppo saavuttaa, sillä mekaanisen ”kentän” luominen on helpompaa verrattuna magneetti/sähkökenttään. [80; 12.]

Elastokalorisia lämpöpumppuja voitaisiin hyödyntää parhaiten yksittäisten asuinrakennusten lämpöpumppusovellutuksissa sekä esimerkiksi jääkaapeissa. Yksi tällainen NiTi-putkia hyödyntävä lämpöpumppuprototyyppi on esitelty kuvassa 20.



Kuva 20. Elastokalorinen lämpöpumppprototyyppi [68]

Yksittäisten rakennusten jäähdyttämisen toimiessa vertailukohtana sekä pienemmissä että suuremmissa sovellutuksissa on elastokaloriseen teknologiaan verrattuna olemassa parempia vaihtoehtoja. Elastokaloristen materiaalien ”kultastandardimateriaalina” toimivalla nitinolilla on olemassa olevaa tuotantoa, joten materiaalin luominen ei vaadi suuria lisäinvestointeja.

Barokaloriset lämpöpumput ovat kalorisen teknologian toistaiseksi vähiten tutkituin ala, mutta laitteet omaavat jo nyt kompressoripohjaisiin lämpöpumppuihin verrattavissa olevia lämpövasteita. Barokalorinen ilmiö vaatii korkeita paineita toimiakseen, joten laitteistot ovat myös suurehkoja. Tästä syystä barokalorisia lämpöpumppuja voitaisiin hyödyntää kaikista parhaiten suuren kokoluo-

kan sovellutuksissa, esimerkiksi kauppakeskuksissa, kerrostaloissa sekä toimistorakennuksissa. Barokaloristen lämpöpumppujen käyttöä ajaa myös luonnonkumin toimivuus erinomaisena barokalorisena materiaalina, joka on materiaalina kestävä, halpaa sekä kierrätettävää. Barokaloriset materiaalit myös omaavat todella suuren kokoluokan lämpövasteita, joka edelleen ajaa niiden käyttöä suurissa rakennuksissa. [61; 12.]

Lämmönsiirtämisen lisäksi kaloriset materiaalit kykenevät myös sitomaan itseensä lämpöenergiaa, joka voidaan myöhemmin vapauttaa haluttuun paikkaan ja haluttuun aikaan. Tämän johdosta kalorisia materiaaleja voitaisiin hyödyntää myös esimerkiksi varastoimaan uusiutuvista energialähteistä saatua energiaa lämpöenergian muodossa. [81.]

8.4 Mitkä ovat teknologian kriittiset haasteet?

Samalla kun kalorinen teknologia esittää todella lupaavia tuloksia jäähdytyskäytössä, kärsii se lukuisista ongelmista, jotka täytyy ylittää, ennen kuin teknologiaa voidaan harkita käytettäväksi kuluttajatasolla aiemmin puhutuissa sovellutuksissa. Eniten lisätutkimusta vaaditaan kaloristen materiaalien saralla kehittämään uusia sekä parantelemaan nykyisiä materiaaleja vastaamaan paremmin, erikaloristen ilmiöiden läpikäymiseen vaadittaviin ominaisuuksiin sekä parantamaan materiaalien sietokykyä, jotta ne voivat luotettavasti toimia satojen miljoonien jäähdytys syklien ajan rikkoutumatta. Materiaalien lämmönsiirtoominaisuuksia tulee myös pyrkiä parantamaan johtuen materiaalien kiinteästä olomuodosta, jolloin lämpöenergian siirto kiinteään kylmäaineeseen (kalorinen materiaali) sekä lämmönsiirtonesteeseen välillä tapahtuu lähes aina täysin johtumisella. Järjestelmän syklikohtainen jäähdytystehokkuus sekä nopeus on suoraan verrannollinen järjestelmän lämpöenergian johtumisen tehokkuuteen. [12.]

Hystereesi on yksi suurimmista haasteista ensimmäisen asteen materiaalien tehokkaalle käytölle. Kuten teoriaosuudessa kerrottiin, jopa hyvin pieni (0,1–1 %) irreversiibeli entropiamuutos vaikuttaa ratkaisevasti järjestelmän eksergiiseen hyötysuhteeseen, ja täten voi laskea järjestelmän COP-arvoa jopa 50 % sekä jäähdytystehoa 20 %. [61.]

Kriittisimpien haasteiden lisäksi kehitystä täytyy tapahtua materiaalien tuotannon helpottamisessa, halvempien materiaalien kehittämisessä sekä regeneraattorirakenteiden jatkokehityksessä (taulukko 6) [80].

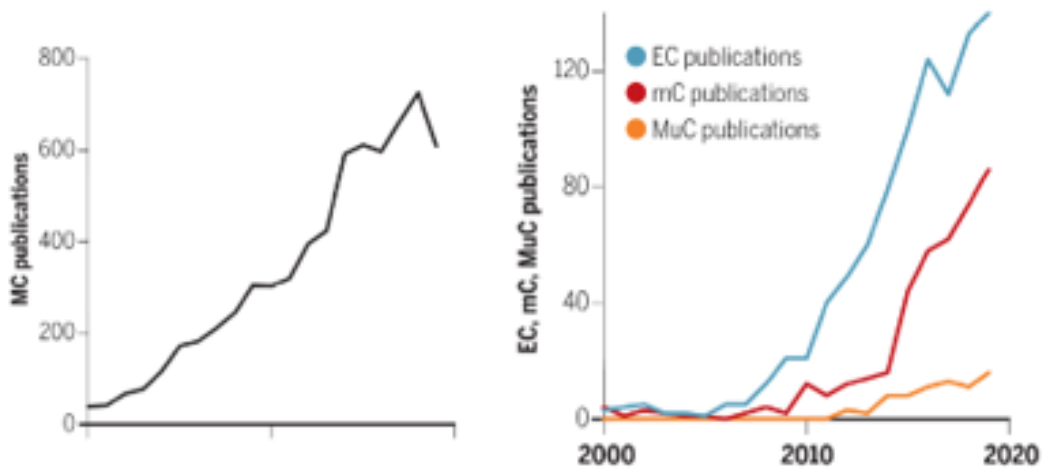
Taulukko 6. Merkittävimmät teknologian kohtaamat haasteet

ONGELMA	MAHDOLLINEN RATKAISU
<p>Vaikuttavien kenttien suuruudet, kaloristen ilmiöiden aikaansaamiseksi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Monikaloristen materiaalien hyödyntäminen ja käyttämällä eri ilmiöitä muuttelemaan materiaalin ominaisuuksia ihanteellisimmiksi, jotakin pääasiallista, järjestelmää ajavaa kalorista ilmiötä varten [45] - Uusien ja parempien materiaalien kehitys, jotka vaativat pienempiä kenttiä kalorisen ilmiön läpikäymiseen [12]
<p>Materiaalien kestävyys</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Kestävämpien materiaalien kehitys erilaisten mikrorakenteiden sekä materiaaliseosten kautta [12] - Kehittämällä materiaaleja, joiden kaloriseen ilmiöön tarvittavat kentät ovat pienempiä, joka suoraan vähentää materiaaliin kohdistuvaa rasitusta. - Ajattelutapaa muuttamalla ja keskittymällä todella kestävien materiaalien kehittämisen sijaan, halpojen sekä helposti kierrätettävien materiaalien (esim. luonnonkumi) jatkokehittämiseen sekä samalla kehittämällä laitteita, joissa kyseinen materiaali voidaan helposti vaihtaa uuteen. - Barokaloristen lämpöpumppujen kohdalla, on

	<p>mahdollista käyttää erilaisia muovikiteitä, jotka ovat luonnoltaan pulverin tapaisia [12]</p>
Hystereesihäviöt	<ul style="list-style-type: none"> - Hystereesille sitkeämpien materiaalien kehitys [61] - Epätasapainotilojen hyödyntäminen ”nollaamaan” hystereesin vaikutuksia [82] - Toisen asteen materiaalien käyttö
Lämmönsiirtyvyys	<ul style="list-style-type: none"> - Nanofluidien tai nestemetalien käyttö järjestelmän lämmönsiirtonesteinä [80] - Lämpötila-antureiden hyödyntäminen regeneraattorirakenteessa parantamaan lämmön johtuvuutta [57] - Regeneraattoreille räätälöityjen toimilaitteiden rakentaminen [57]
Järjestelmien lämpötila-alueiden laajentaminen	<ul style="list-style-type: none"> - Monikaloristen materiaalien hyödyntäminen lämpötila-alueiden laajentamiseksi [12] - Tehokkaiden regeneraattorirakenteiden hyödyntäminen sekä regeneraattorien sarjaankytkeminen [80] - Uusien, tehokkaampien materiaalien kehitys [12]

8.5 Teknologian tulevaisuus

Johtuen nousevasta tarpeesta kehittää entistä ympäristöystävällisempiä sekä energiatehokkaampia kylmäaineita sekä jäähdytysjärjestelmiä on tutkimus kalorisen teknologian ympärillä kiihtynyt viime vuosikymmenenä. Tätä teknologian noususta suosiota voidaan tarkastella kuvasta 21. Tästä voimme päätellä, että mikäli teknologiaa käsittelevien julkaisujen määrä jatkaa nykyistä eksponentiaalista kasvuaan, voisi kalorinen teknologia nousta yleisesti tunnistetummaksi teknologiaalajiksi seuraavan 10 vuoden sisällä samalla vakiinnuttaen paikkansa vaihtoehtoisena jäähdytysteknologiana. [68.]



Kuva 21. Kalorista teknologiaa käsittelevien julkaisujen määrällistä kasvua kuvaavat diagrammit [68]

Teknologian tulevaisuutta ajatellessa voidaan tarvittavat kehitysaskleet muodostaa taulukoksi, ja muodostaa näistä aikajana. Kalorisen teknologian aikajana on esitelty taulukossa 8.

Teknologian vaatimukset	- Materiaalien ΔT :den suurentaminen, käyttämällä samalla nykyistä pienempiä kenttiä	- Standardoidun laskentamallin luonti	
	- Materiaalien kestävyuden parantaminen (erityisesti elektro sekä mekanokaliset)	- Vaihtoehtojen löytäminen REE-metalleille	
	- Lämpötila-alueiden laajentaminen nykyisiä suuremmiksi	- Parempien mikrorakenteiden kehittäminen/löytäminen	
	- Hystereesin vaikutuksien pienentäminen/nollaaminen	- Tutkimuksen jatkaminen, rahoituksen saanti, yhteistyökumppanien löytäminen	
	Nykyhetki-2030	2030-2040	2040-2050
- Materiaalikehitys	Uusien materiaalien kehittäminen		
	Hystereesin ja entropiamuutosten yhteyden ymmärtäminen	Ratkaisun löytäminen hystereesin ohitukseen tai sen vaikutusten nollaamiseen	Virallisten standardien luonti materiaaleille
	Nykyisten materiaalien kestävyuden parantaminen	Kehittyneiden mikrorakenteiden luonti ja hyödyntäminen	
	Monikaloristen materiaalien tutkiminen sekä hyödyntäminen		
	Harvinaisten maametallien korvaajien etsintä	Halvempien sekä ympäristöystävällisempien materiaalien etsintä.	
- Järjestelmäkehitys	vähintään 50%:en eksergisyn hyötysuhteen saavuttaminen	Loppukäyttökohtaisten järjestelmien luominen	Järjestelmien kokoluokkien suurentaminen
	Uusien lämmönsiirtonesteiden tutkinta/testaus	Tehokkaampien termodynaamisten kiertoprosessien selvitys	
	Uusien ja parempien regeneraattorirakenteiden suunnittelu ja rakentaminen		
	Vuotattomien lämpökyltkinten suunnittelu	Uusien ja parempien regeneraattorirakenteiden suunnittelu ja rakentaminen	
	Järjestelmien lämpötila-alueiden laajentaminen		Teknologiakustannukset väh. nykyisten laitteiden tasolla
	Energiatehokkaampien tapojen löytäminen, ulkoisten kenttien luomiseen		
	Standardoidun laskentamallin luominen	Laitteiden elinkaariselvitysten teko	
- Vaaditut resurssit	Rahoituksen varmistaminen prototyyppijä sekä tutkimusta varten		Teknologia vakiinnuttanut paikkansa markkinoilla
	Yhteistyökumppaneiden hankkiminen kylmä- sekä lämpöpumpuualalta		
	Kumppanuuksien luominen materiaalivalmistajien kanssa	Kaloristen materiaalien luomisen optimointi	
	Organisaatioiden sekä instituuttien luominen, alan osaajien yhteen saattamista varten		Säännöllisten kokouksien sekä konferenssien pito

Taulukko 8. Kalorisen teknologian pääpiirteinen aikajana [Helenius; 12]

Hystereesivaikutukset sekä kustannukset ovat molemmat tärkeitä elementtejä, jotka vaativat ratkaisuja, jos teknologian halutaan joskus korvaavan kompressoripohjaiset järjestelmät. Ratkaisuja näihin tulee löytymään yleisen tutkimuksen edetessä, ja niihin tulee paneutua tarkemmin vasta muiden, kriittisimpien haasteiden selvittyä.

9 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli antaa lukijalle ymmärrys kalorisista materiaaleista sekä näiden potentiaalista jäähdystyskäytössä. Työllä pyrittiin myös tuomaan esille nykyisen jäähdystysteknologian haittapuolia, joita ei pidä vain syytää sivuun ja unohtaa.

Samalla tulee myös ymmärtää, että käsiteltävä aihe on todella uutta, ja myös kalorisilla materiaaleilla on omat haasteensa, joihin tarvitaan ratkaisut ennen teknologian realisoitumista. Opinnäytetyön pääasiallisina tutkimuskysymyksinä olikin selvittää teknologian kriittisimpiä puutteita sekä löytää näihin potentiaalisia ratkaisuja samalla antaen suuntaa antavaa aikajanaa kehitykselle.

Teknologian kehittyessä tulee ennen kaikkea keskittyä ”vihreiden materiaalien” maksimaaliseen hyödyntämiseen jo teknologiakehityksen alkuvaiheessa, sillä jos esimerkiksi lyijypohjaisten materiaalien kehitystä jatketaan, uhkaa myös kalorinen teknologia muuttua vain toiseksi, hieman energiatehokkaammaksi jäähdystysmuodoksi, ilman että teknologian potentiaalia täyteen hiilineutraaliuuteen hyödynnetään täysin.

Tällä hetkellä kehitystä hidastaa teknologian tuoreus sekä standardoitujen laskentamallien puute, joiden ratkettua kehitys toivottavasti kiihtyy uusien materiaalien luomisessa sekä järjestelmätasolla. Standardoidun laskentamallin löytyttyä materiaalikehityksessä voitaisiin esimerkiksi hyödyntää kvanttietokoneita sekä koneoppimista löytämään haluttuihin ominaisuuksiin vastaavia materiaaleja, kuten lähivuosina on alettu tekemään. Tästä esimerkkinä on mm. tänä vuonna tapahtunut löydös, jossa hyödynnettiin kvanttietokonetta sekä koneoppimista löytämään uusi ikkunapinnoitemateriaali, joka voi parhaimmillaan antaa jopa 31 % energiansäästön vähentämällä jäähdystyksen tarvetta.

Teknologiakohtaista kehitystä pitäisi mielestäni kohdistaa mekanokaloriseen teknologiaan ja varsinkin barokaloriisiin järjestelmiin. Barokaloriikka omaa mielestäni suurinta potentiaalia toimia pääasiallisena tulevaisuuden jäähdystystapana johtuen järjestelmien jo nyt saavuttamista jäähdystystehoista sekä hyvistä ja halvoista materiaaleista, joita näissä järjestelmissä voidaan käyttää. Yhtä-

kään järjestelmää, joka hyödyntää barokalorista ilmiötä, ei ole rakennettu joutu-
tuen teknologian tuoreudesta (ensimmäiset kokeet tehty vasta noin 10 vuotta
sitten). Barokalorinen järjestelmä, joka hyödyntää luonnonkumia materiaali-
naan, on tutkimani perusteella lupaavin lähitulevaisuuden jäähdytystapa, joka
samalla täyttää kaikki etsimäni kriteerit materiaalin ”vihreyden” sekä jäähdy-
tystehon osalta. Toinen tapa, jossa näen kaloristen järjestelmien ilmenevän
ensikertaa markkinoille, on jonkinlaisessa hybridijärjestelmässä yhdessä pe-
rinteisen kompressoripohjaisen laitteen kanssa.

Käyttötarkoituksista puhuttaessa pitää myös muistaa, että kaloriset materiaalit
omaavat uniikkeja lämmönsitomisoimaisuuksia, mikä myös mahdollistaisi
energiansäilönnän lämpöenergian muodossa. Helpoin tapa toteuttaa tällainen
järjestelmä olisi hyödyntää magnetokaloriikkaa, koska osa magnetokalorisista
materiaaleista on hyvin helppo ”jättää” toiseen faasiinsa kytkemällä vaikuttava
kenttä pois päältä.

Lähteet

1. Faasimuutos. Wikiwand. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.wikiwand.com/fi/Faasimuutos> [viitattu 2.12.2023]
2. Demirel, Y. & Gerbaud, V. 2019. Chapter 1 – Fundamentals of Equilibrium Thermodynamics. Teoksessa Demirel, Y. & Gerbaud, V. (toim.) Nonequilibrium Thermodynamics: Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems, Fourth Edition, 1 – 85. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-02734-9> [viitattu 2.12.2023]
3. Field. 2022. Britannica. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.britannica.com/science/field-physics>. [viitattu 2.12.2023]
4. First and Second Order Phase Transitions. Lecture 19. UCI School of Physical Sciences. PDF-dokumentti. Saatavilla: <https://ps.uci.edu/~cyu/p238C/LectureNotes/PhaseTransitions/PhaseTransitions.pdf> [viitattu 3.12.2023]
5. Hess, T., Maier, L, M. Bachmann, N. Corhan, P. Schäfer-Welsen, O. Wöllenstein, J. & Bartholomé, K. 2020. Thermal hysteresis and its impact on the efficiency of first order caloric materials. Verkkojlehti. Saatavilla: <https://doi.org/10.1063/1.5132897> [viitattu 3.12.2023]
6. Abramowitch, S. & Easley, D. 2016. Chapter Four – Introduction to Classical Mechanics, Teoksessa Hoyte, L & Damaser, M. (toim.) Biomechanics of the Female Pelvic Floor, 89-107. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803228-2.00004-0> [viitattu 3.12.2023]
7. Gordon, D. Entropy. 2023. Britannica. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.britannica.com/science/entropy-physics> [viitattu 3.12.2023]
8. Curie Point. 2016. Britannica. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.britannica.com/science/Curie-point> [viitattu 3.12.2023]
9. Jorgensen, S, E. 2008. Exergy, Teoksessa Jorgensen, S, E & Fath, B, D. (toim.) Encyclopedia of Ecology, 1498–1509. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00689-3> [viitattu 3.12.2023]
10. FlexBooks. 2021. CK-12 Chemistry for High School. CK-12. E-kirja. Saatavilla: <https://flexbooks.ck12.org/cbook/ck-12-chemistry-flexbook-2.0/section/2.4/primary/lesson/extensive-and-intensive-properties-chem/> [viitattu 3.12.2023]

11. UN. 2017. World population projected to reach 9.8 billion in 2050, and 11.2 billion in 2100. United Nations – Department of Economic and Social affairs. Verkkolehti. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.un.org/en/desa/world-population-projected-reach-98-billion-2050-and-112-billion-2100> [viitattu 3.12.2023]
12. Moya, X. & Ilevbare, I. M. 2020. Materials for the Energy Transition roadmap: Caloric Energy Conversion Materials. Henry Royce Institute. PDF-dokumentti. Saatavilla: <https://www.royce.ac.uk/content/uploads/2021/10/M4ET-Caloric-Energy-Conversion-Materials-roadmap.pdf> [viitattu 3.12.2023]
13. Schupak, A. 2021. “How to make air conditioning less of an environmental nightmare”. The Guardian. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.theguardian.com/environment/2021/sep/03/air-conditioning-climate-crisis-clean-tech-solutions> [viitattu 3.12.2023]
14. Understanding COP: Coefficient of performance of heat pumps. 2023. Learn Metrics – HVAC Systems. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://learnmetrics.com/coefficient-of-performance/> [viitattu 3.12.2023]
15. R-32: The most balanced refrigerant for stationary air conditioners and heat pumps. 2022. Daikin. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.daikin.com/csr/information/influence/hfc32> [viitattu 3.12.2023]
16. Ritchie, H. & Rosado, P. 2020. Electricity mix. OurWorldInData. Kuva. Saatavilla: <https://ourworldindata.org/electricity-mix> [viitattu 3.12.2023]
17. Kintisch, E. & Hanson, J. 2023. Can we solve the air conditioning paradox. WETA. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://weta.org/watch/shows/be-smart/can-we-solve-air-conditioning-paradox> [viitattu 3.12.2023]
18. Lester, P. 2015. History of air conditioning. Department of Energy. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.energy.gov/articles/history-air-conditioning> [viitattu 3.12.2023]
19. Ramadan, S. 2016. Air conditioners of ancient times. Bibalex. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.bibalex.org/SCIplanet/en/Article/Details.aspx?id=5213> [viitattu 3.12.2023]
20. William Cullen Biography. History of Refrigeration. WWW-dokumentti. Saatavilla: <http://www.historyofrefrigeration.com/refrigeration-invention/william-cullen/> [viitattu 3.12.2023]

21. The history of refrigerant industry. Darment. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://darment.eu/history-of-refrigerant-industry/> [viitattu 3.12.2023]
22. Jacob Perkins Biography – The father of the refrigerator. History of Refrigeration. WWW-dokumentti. Saatavilla: <http://www.historyofrefrigeration.com/refrigeration-invention/jacob-perkins/> [viitattu 3.12.2023]
23. Jacob Perkins Ice Machine. 1834. National Museum of American History. Kuva. Saatavilla: https://americanhistory.si.edu/collections/search/object/nmah_846195 [viitattu 3.12.2023]
24. John Gorrie. 2023. Encyclopedia of World Biography. WWW-dokumentti saatavilla: <https://www.encyclopedia.com/history/encyclopedias-almanacs-transcripts-and-maps/john-gorrie> [viitattu 3.12.2023]
25. John Gorrie Ice Machine Museum. 2017. Atlas Obscura. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.atlasobscura.com/places/john-gorrie-ice-machine-museum> [viitattu 3.12.2023]
26. The invention that changed the world. Carrier. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.williscarrier.com/thermometers/1876-1902/> [viitattu 3.12.2023]
27. The history of air conditioning. San Patricio Electric Cooperative, Inc. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.sanpatricioelectric.org/history-air-conditioning> [viitattu 3.12.2023]
28. Diethyl ether. Bionity. WWW-dokumentti. Saatavilla: https://www.bionity.com/en/encyclopedia/Diethyl_ether.html [viitattu 3.12.2023]
29. McLinden, M. O. & Hubert, M. L. (R)Evolution of refrigerants. 2020. Journal of chemical & engineering. Teoksessa McLinden, M. O. & Hubert, M. L. (toim.) J. Chem. Eng. Data, 4176–4193. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00338> [viitattu 3.12.2023]
30. Arora, P. Tyagi, A. K. & Seshadir, G. 2018. Fourth generation refrigerant: HFO 1234yf. Teoksessa Arora, P. Tyagi, A, K & Seshadir (toim.) Current Science – Vol. 115, nro. 8, 1497-1501. E-kirja. Saatavilla: [10.18520/cs/v115/i8/1497-1503](https://www.currentscience.in/content/view/full/10.18520/cs/v115/i8/1497-1503) [viitattu 3.12.2023]

31. Elkins, J. W. 1999. Chlorofluorocarbons (CFCs). Teoksessa Alexander, D, E & Fairbridge, R, W. (toim.) The Chapman & Hall Encyclopedia of Environmental Science Global Monitoring Laboratory, 78-80. Kluwer Academic: Boston. Kirja. Saatavilla: <https://gml.noaa.gov/hats/publicn/elkins/cfcs.html> [viitattu 3.12.2023]
32. Office of Environmental Quality. The Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. U.S. Department of State. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.state.gov/key-topics-office-of-environmental-quality-and-transboundary-issues/the-montreal-protocol-on-substances-that-deplete-the-ozone-layer/> [viitattu 3.12.2023]
33. Newman, P. A. Oman, L. D., Douglass, A. R., Fleming, E. L., Frith, S. M., Hurwitz, M. M., Kawa, S. R., Jackman, C. H., Krotkov, N. A., Nash, E. R., Nielsen, J. E., Pawson, S., Stolarski, R. S & Velders, G. J. M. 2009. What would have happened to the ozone layer if chlorofluorocarbons (CFCs) had not been regulated. Teoksessa Atmos. Chem. Phys. nro. 9, 2113–2128. E-kirja. Saatavilla: <https://acp.copernicus.org/articles/9/2113/2009/> [viitattu 3.12.2023]
34. National Research Council (US). 1996. Toxicity of alternatives to chlorofluorocarbons: HFC-134a and HCFC-123. Washington: National Academies Press. Kirja. Saatavilla: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK231526/> [viitattu 3.12.2023]
35. Duignan, B. 2007. Kyoto Protocol. Britannica. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.britannica.com/event/Kyoto-Protocol> [viitattu 3.12.2023]
36. Nummelin, M. Pariisin ilmastopimus. Ympäristöministeriö. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://ym.fi/pariisin-ilmastopimus> [viitattu 3.12.2023]
37. Climate-friendly alternatives to HFCs. European Council. WWW-dokumentti. Saatavilla: https://climate.ec.europa.eu/eu-action/fluorinated-greenhouse-gases/climate-friendly-alternatives-hfcs_en [viitattu 3.12.2023]
38. Korvaavat kylmäaineet ja F-kaasuasetus. Darment. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://darment.fi/korvaavat-kylmaaineet-ja-f-kaasuasetus/> [viitattu 3.12.2023]
39. HFOs. Linde. WWW-dokumentti. Saatavilla: https://www.linde-gas.com/en/products_and_supply/refrigerants/hfo_refrigerants/index.html [viitattu 3.12.2023]

40. HFC vs HFO: Whats the difference. Elevate. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://stage.holcimelevate.com/ca-en/roof-topics/hfc-vs-hfo> [viitattu 3.12.2023]
41. Kylmäaineiden jaottelu. Darment. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://darment.fi/kylmaaineiden-jaottelu/> [viitattu 3.12.2023]
42. Dudita, M. & Kauffeld, M. 2021. Environmental impact of HFO refrigerants & alternatives for the future. Open Access Government. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.openaccessgovernment.org/hfo-refrigerants/112698/> [viitattu 3.12.2023]
43. Adlunger, K., Anke, J., Bachem, G., Banning, H., Biegel-Engler, A., Blondzik, K., Braun, U., Eckhardt, A., Gildemeister, D., Hilliges, F., Hoffmann, G. Jentsch, F. Klitzke, S. Kuckelkorn, J. Martens, K. Müller, A. Pickl, C., Pirntke, U., Rechenerg, J., Sättler, D., Schmidt, U., Speichert, G., Warnke, I., Wehner, J. & Wischer, R. 2021. Reducing the impact of chemicals into waters: trifluoroacetate (TFA) as a persistent and mobile substance with many sources. German Environmental Agency. PDF-dokumentti. Saatavilla: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/hgp_reducing_the_input_of_chemicals_into_waters.pdf [viitattu 3.12.2023]
44. Mozharivskyj, Y. 2016. History of magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. Semantic Scholar. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.semanticscholar.org/paper/History-of-Magnetocaloric-Effect-and-Magnetic-Mozharivskyj/8ae692fe184cad0379d01bef096793af230408d0#cited-papers> [viitattu 3.12.2023]
45. Imamura, W., Paixão, L. S., Usuda, É. O., Bom, N. M., Gama, S., Lopes, É. S. N. & Carvalho, A. M. G. 2018. i-Caloric effects: a proposal for normalization. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. PDF-dokumentti. Saatavilla: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1806/1806.07959.pdf> [viitattu 3.12.2023]
46. Weiss, P. & Piccard, A. Le Phénomène magnétocalorique. Teoksessa J. Phys. Theor. Appl., Volume 7, nro. 1, 103–109. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1051/jphystap:019170070010300> [viitattu 3.12.2023]
47. Moya, X., Kar-Narayan, S. & Mathur, N. D. 2014. Caloric materials near ferroic phase transitions. Department of materials science - University of Cambridge. PDF-dokumentti. Saatavilla: <https://api.repository.cam.ac.uk/server/api/core/bitstreams/b1e0e5aa-61dd-426f-abc0-770f0b066dde/content> [viitattu 3.12.2023]

48. Correia, T. & Zhang, Q. 2013. Electrocaloric effect: An Introduction. Electrocaloric materials. Teoksessa Correia, T. & Zhang, Q. (toim.) Electrocaloric Materials – Engineering Materials, Volume 34, 1-15. E-kirja. Saatavilla: https://doi.org/10.1007/978-3-642-40264-7_1 [viitattu 3.12.2023]
49. Muralt, P. Pyroelectricity. 2005. Swiss Federal Institute of Technology. Teoksessa Bassani, F., Liedl, G. L. & Wyder, P. (toim.) Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 441-448. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00434-4> [viitattu 3.12.2023]
50. The history of superconductors. 2019. Superconductors. WWW-dokumentti. Saatavilla: <http://www.superconductors.org/History.htm> [viitattu 3.12.2023]
51. Mischenko, A. S., Zhang, Q., Scott, J. F., Whatmore, R. W. & Mathur, N. D. 2006. Giant electrocaloric effect in thin-film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$. Teoksessa Mischenko, A. S., Zhang, Q., Scott, J. F., Whatmore, R. W. & Mathur, N. D. (toim.) Science – 311, 1270-1271. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1126/science.1123811> [viitattu 3.12.2023]
52. Chen, J., Lei, L. & Fang, G. 2021. Elastocaloric cooling of shape memory alloys: a review. Teoksessa Martin, T. L. (toim.) Materials Today Communications, Volume 28. E-kirja. Saatavilla: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S235249282100698X> [viitattu 3.12.2023]
53. Bosworth, D. & London, A. 2009. Superelasticity and shape memory alloys. University of Cambridge. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superelasticity/printall.php> [viitattu 3.12.2023]
54. Cirillo, L., Farina, A. R., Masselli, C., Scarpa, F. & Tagliafico, L. A. 2021. Toward the first Italian elastocaloric device: Projecting and developing steps. Teoksessa TECNICA ITALIANA – Italian Journal of Engineering Science, volume 65, nro. 2-4, 391-400. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.18280/ti-ijes.652-437> [viitattu 3.12.2023]
55. Carvalho, A. M. G., Imamura, W., Usuda, E. O & Bom, N. M. 2017. Giant room-temperature barocaloric effects in PDMS rubber at low pressures. Teoksessa Hoogenboom, R. (toim.) European Polymer Journal, volume 99, 212. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.007> [viitattu 3.12.2023]

56. Hwang, Y. & Qian, S. 2022. Caloric cooling technologies: 50th informatory note on refrigeration technologies. International Institute of Refrigeration. PDF-dokumentti. Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.18462/iif.NItec50.12.2022> [viitattu 3.12.2023]
57. Greco, A. & Masselli, C. 2020. Electrocaloric cooling: A Review of the Thermodynamic cycles, Materials, Models, and Devices. Teoksessa Magnetochemistry, Volume 6, nro. 4, 67. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040067> [viitattu 3.12.2023]
58. Kitanovski, A., Plaznik, U., Tomc, U. & Poredos, A. 2015. Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies. Teoksessa Ziegler, F. (toim.) International Journal of Refrigeration, volume 57, 288-298. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.06.008> [viitattu 3.12.2023]
59. Kang, M. & Elbel, S. 2023. Novel regenerator design for caloric cycles using artificial neural network – Genetic algorithm method and additive manufacturing. Teoksessa Fumo, N. (toim.) Energy Reports, volume 9, 4257-4274. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.03.031> [viitattu 3.12.2023]
60. Hess, T. Maier, L. M., Corhan, P., Schäfer-Welsen, O., Wöllenstein, J. & Bartholomé, J. 2019. Modelling cascaded caloric refrigeration systems that are based on thermal diodes or switches. Teoksessa Ziegler, F. (toim.) International Journal of Refrigeration, volume 103, 215-222. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.04.013> [viitattu 3.12.2023]
61. Masche, M., Ianniciello, L., Tusek, J. & Engelbrecht, K. 2021. Impact of hysteresis on caloric cooling performance. Teoksessa Ziegler, F. (toim.) International Journal of Refrigeration, volume 121, 302-312. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.10.012> [viitattu 3.12.2023]
62. Pecharsky, V. K. & Gschneidner Jr, K. A. 2007. Magnetocaloric effect. Teoksessa Bassani, F., Liedl, G. L. & Wyder, P. (toim.) Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 236-244. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/01127-X> [viitattu 3.12.2023]
63. Kumar, R. & Mishra, S. K. 2022. 11 - Luminescence and photodetection characteristics of rare earth-doped zinc oxide nanostructures. Teoksessa Misra, K. P. & Misra, R. D. K. (toim.) Ceramic Science and Engineering, 263-294. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89956-7.00003-6> [viitattu 3.12.2023]

64. Vasiliev, A. N., Levitin, R. Z. & Khovaylo, V. 2006. Ferromagnetic shape memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. Teoksessa Franse, J., Eremenko, V. & Sirenko, V. (toim.) Smart Materials for Ranging Systems – NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, volume 226, 223-243. E-kirja. Saatavilla: https://doi.org/10.1007/1-4020-4646-4_13 [viitattu 3.12.2023]
65. Kutnjak, Z., Rozic, B. & Pirc, R. 2015. Electrocaloric effect: Theory, measurements, and applications. Wiley Encyclopedia of Electrical Engineering. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://doi.org/10.1002/047134608X.W8244> [viitattu 3.12.2023]
66. Qian, S., Geng, Y., Wang, Y., Ling, J., Hwang, Y., Radermacher, R., Takeuchi, I. & Cui, J. 2016. A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles, and systems integrations. Teoksessa Ziegler, F. (toim.) International Journal of Refrigeration, volume 64, 1-19. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.12.001> [viitattu 3.12.2023]
67. Bigdeli Karimi, M., Arabi, H., Khosravani, A & Samei, J. 2008. Effect of rolling strain on transformation induced plasticity of austenite to martensite in a high-alloy austenitic steel. Teoksessa Cao, J. (toim.) Journal of Materials Processing Technology, volume 203, nro. 1-3, 349-354. E-kirja, Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.029> [viitattu 3.12.2023]
68. Moya, X. & Mathur, N. D. 2020. Caloric materials for cooling and heating. Teoksessa Science, volume 370, nro. 6518, 797-803. E-kirja. Saatavilla: [10.1126/science.abb0973](https://doi.org/10.1126/science.abb0973) [viitattu 3.12.2023]
69. Imran, M. & Zhang, X. 2020. Recent developments on the cyclic stability in elastocaloric materials. Teoksessa Korsunsky, A. M. (toim.) Materials & Design, volume 195. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109030> [viitattu 3.12.2023]
70. Al Hasan, N.M. & Takeuchi, I. 2020. Combinational exploration of phase transformation in Ni-Ti-based thin-film libraries for shape memory alloy applications. University of Maryland. PDF-dokumentti. Saatavilla: <https://core.ac.uk/download/387861547.pdf> [viitattu 3.12.2023]
71. Weerasekera, N., Ajarapu, K.P.K., Sudan, K., Sumanasekera, G., Kate, K. & Bhatia, B. 2022. Barocaloric properties of thermoplastic elastomers. Frontiers. Teoksessa Sec. Process and Energy Systems Engineering, volume 10. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.887006> [viitattu 3.12.2023]

72. Boldrin, D. 2021. Fantastic barocalorics and where to find them. Teoksessa Applied Physics Letters, volume 118. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1063/5.0046416> [viitattu 3.12.2023]
73. Stern-Taulats, E., Castán, T., Manosa, L., Planes, A., Mathur, N. D & Moya, X. 2018. Multicaloric materials and effects. Cambridge University. PDF-dokumentti. Saatavilla: <https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/135483/1/680651.pdf> [viitattu 3.12.2023]
74. Vopson, M. M. 2012. The multicaloric effect in multiferroic materials. Teoksessa Peeters, F. (toim.) Solid State Communications, volume 152, 2067–2070. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.08.016> [viitattu 3.12.2023]
75. Hou, H., Qian, S. & Takeuchi, I. 2022. Materials, physics, and systems for multicaloric cooling. Teoksessa Rev Mater, volume 7, 633–652. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00428-x> [viitattu 3.12.2023]
76. Salminen, A. 2011. Mikä kirjallisuuskatsaus. Johdatus kirjallisuuskatsauksen tyypeihin ja hallintotieteellisiin sovelluksiin. Vaasan yliopiston julkaisuja. Opetusjulkaisuja 62. Julkisjohtaminen 4. E-kirja. Saatavilla: https://osuva.uwasa.fi/bitstream/handle/10024/7961/isbn_978-952-476-349-3.pdf?sequence=1&isAllowed=y [viitattu 3.12.2023]
77. Integrative review. 2023. Adelphi University. WWW-dokumentti. Saatavilla: https://libguides.adelphi.edu/Systematic_Reviews/integrative-review [viitattu 3.12.2023].
78. Saaranen-Kauppinen & Puusniekka. Aineisto- ja teorialähtöisyys. Kvali-MOTV. WWW-dokumentti. Saatavilla: https://www.fsd.tuni.fi/menetelma-opetus/kvali/L2_3_2_3.html [viitattu 3.12.2023].
79. Xie, Z., Sebald, G. & Guyomar, D. 2016. Comparison of caloric effects in view of application. Université de Lyon. WWW-dokumentti. Saatavilla: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1604.04479> [viitattu 3.12.2023].
80. Johra, H. & Bahl, C. 2022. Innovative heating and cooling systems based on caloric effects: a review. CLIMA 2022 Conference: REHVA 14th HVAC World Congress. WWW-dokumentti. Saatavilla: https://www.researchgate.net/publication/359624056_Innovative_heating_and_cooling_systems_based_on_caloric_effects_A_review [viitattu 3.12.2023]

81. Schipper, J., Bach, D., Mönch, S., Molin, C., Gebhardt, S. E., Woellenstein, J., Schäfer-Welsen, O., Vogel, C., Langebach, C. & Bartholomé, K. 2023. On the efficiency of caloric materials in direct comparison with exergetic grades of compressors. Teoksessa Journal of Physics: Energy, volume 5, nro. 5. E-kirja. Saatavilla: [10.1088/2515-7655/ace7f4](https://doi.org/10.1088/2515-7655/ace7f4) [viitattu 3.12.2023]
82. Pecharsky, V. K., Cui, J. & Johnson, D. D. 2016. (Magneto)caloric refrigeration: is there light at the end of the tunnel. Teoksessa Philosophical Transactions of the Royal Society, volume 374, nro. 2074. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0305> [viitattu 3.12.2023]
83. Calm, J. M. 2008. The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook. Teoksessa Ziegler, F. (toim.) International Journal of Refrigeration, volume 31, 1123-1133. E-kirja. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013> [viitattu 3.12.2023]
84. Sandeman, K. G. & Takei, S. 2021. Magnetocaloric materials and applications. Handbook of magnetism and magnetic materials. Teoksessa Coey, M. & Parkin, S. (toim.) Handbook of Magnetism and Magnetic Materials, 1-38. E-kirja. Saatavilla: https://link.springer.com/reference-workentry/10.1007/978-3-030-63101-7_13-1 [viitattu 3.12.2023]
85. Bakker magnetics produces complex assembly for cooling research at DTU. 2022. MagnetismMag. Verkkolehti. Saatavilla: <https://magnetismmag.com/bakker-magnetism-produces-complex-assembly-for-cooling-research-at-dtu/> [viitattu 3.12.2023]