



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Frontiers of Chemical Engineering—Letter

零相频下离子导体的焦耳加热及其电解反应抑制

石磊^{a,b}, 韩宗益^a, 冯逸轩^a, 张长庚^a, 张祺^a, 朱贺^a, 朱世平^{a,*}

^a School of Science and Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Shenzhen 518172, China

^b School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 September 2021

Revised 15 October 2021

Accepted 1 November 2021

Available online 26 March 2022

关键词

焦耳热
离子导体
电解质
零相频率
电化学腐蚀

摘要

众所周知,当电流通过电导体时会产生热量。我们日常生活和工业中的各种应用都利用电子导体的加热,但很少有人关注离子导体用于加热的潜力。这是因为“不可避免的”电化学反应会导致不必要的导体电解、电极腐蚀和表面结垢。本文报道了没有电化学反应的离子导体的焦耳加热。采用零相频率的电流来抑制高电压下离子导体的电解。各种离子导体(液体和固体)的演示显示出无电化学反应的高效能量转换。这种加热方法简单、直接、快速、清洁、均匀,在工业和家庭的许多应用中具有巨大潜力。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

当电流通过电导体时,它通过将电能转化为热能而产生热量。1841年人们发现这种转换遵循焦耳定律。从那时起,电加热就被广泛应用于我们日常生活和工业的许多方面,几个世纪以来它一直被认为是理所当然的[1–5]。但需要注意的是,自由电子和离子都是载流子;因此,既有电子导体也有离子导体[6–11]。有趣的是,焦耳加热绝大多数都基于电子导体,但却很少关注离子导体用于加热的潜力。这是因为离子导体在通电时会发生电解;尽管已经探索了各种离子导体(电解质)产生有用化学产物的电化学反应,但不需要的电化学反应可能会对电极造成损害,如腐蚀、结垢和污染[12–15]。此外,许多用于化学生产的电化学应用也仅限于直流(DC)和低电压(通常小于5 V)条件,以避免离子导体的分解[16–21]。因此,使用离子导体开发实用的焦耳加热并且避免电化学反应仍然具有相当大的挑战性。

从广义上讲,离子导体有多种液体和固体形式,包括各种类型的水(纯水、自来水、河水、海水和废水)、离子液体、盐和聚电解质,以及生物离子体系(神经、肌肉、组织和体液)。在离子导体中,可传输离子充当载流子。这对于上述所有离子导体都可以观察到热效应,称为欧姆加热或焦耳加热。然而,加热过程将不可避免地伴随着电化学反应。2006年, Bansal 和 Chen 比较了在两个频率(10 kHz 和 50 Hz)下使用电源加热牛奶的情况,发现较低频率的电极腐蚀和结垢显著减少[22]。虽然这一现象已被观察到,但该频率下减少电极腐蚀的机制尚未阐明。

电化学反应发生在电极/电解质界面。离子积累并集中形成双电层电容器(EDLC),只要有足够的时间,它就会分解(即电子转移)[23–26]。显然,抑制电化学反应的关键是尽量减少界面处的离子浓度。这一分析启发我们探索在优化频率范围内使用交流电(AC)进行加热的

* Corresponding author.

E-mail address: shipingzhu@cuhk.edu.cn (S. Zhu).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2023, 25(6): 138–143

引用本文: Lei Shi, Zongyi Han, Yixuan Feng, Changgeng Zhang, Qi Zhang, He Zhu, Shiping Zhu. Joule Heating of Ionic Conductors Using Zero-Phase Frequency Alternating Current to Suppress Electrochemical Reactions. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.03.004>

潜力。

我们提出使用零相频率（即加热系统的相位角接近于零时的频率）的交流电对离子导体进行加热。在此频率下，离子导电系统表现为纯电阻器[5,11,23]；离子没有足够的时间形成EDLC，阻碍电子转移，从而抑制电化学反应。在零相频率下，可以对离子导体施加超高电压（大于100 V），产生高加热功率；功率在千瓦级的测试中没有任何明显的电化学反应。离子焦耳加热简单、直接、快速，而且可以高效地进行能量转换。本工作展示了液体和固体电解质，包括盐溶液、自来水（甚至纯水）、牛奶、离子液体、水凝胶、离子凝胶与离子导电陶瓷。

图1 (a) 说明了零相频率交流电下的离子焦耳加热机制，图1 (b) 将其与基于交流频率范围的其他当前加热方法进行了比较。在低频下[图1 (a), 左]，电解质被加热，但离子迁移并在电极-电解质界面聚集，形成EDLC，导致严重的电化学反应。在零相频率[图1 (a), 中]，电解质被加热，而电化学反应最少。由于电场切换速度非常快，离子来回移动的距离很短，没有足够的时间到达电极形成EDLC，从而抑制电化学反应。然而，在超高频率下[图1 (a), 右]，离子的运动无法与电场的切换相匹配。因此，偶极子开始极化并储存电能，这反而限制了其向热能的转化。

我们研究了装有304不锈钢电极的U型管中不同浓度盐溶液的阻抗特性。如图2 (a) 和 (b) 所示，阻抗模量 ($|Z|$) 和相位角 ($-\phi$) 分别很大程度上取决于测试频率。在低频范围（从0 Hz到1 kHz）， $|Z|$ 随着频率的增加急剧下降一个数量级以上，并且由于受电极-电解质界面处

EDLC的影响， $-\phi$ 从60°以上减小到几乎为0°。随着频率增加到零相位区域（大约从10 kHz到1 MHz），电场开始快速切换。电解质中的离子仅移动很短的距离并且没有足够的时间迁移到电极-电解质界面以形成EDLC；也就是说，离子的运动受到阻力。由此可知，零相频率的交流电最适合加热电解质。

我们还测试了100 kHz频率下U型管中的1 mol·L⁻¹ NaCl溶液的电压-电流行为。图2 (c) 中的数据显示了所得电流和施加电压之间的高度线性相关性 ($R^2 = 0.9999$)，表明盐溶液在零相位频率下表现为纯电阻器。电压远远超过水的理论分解起始电压 (1.23 V)。因此，实现了离子导体的高功率加热而不发生电化学反应。我们对1 mol·L⁻¹ NaCl的焦耳热行为在不同频率和110 V下进行比较。将溶液加热至沸点，图2 (d) 和 (e) 显示了所得加热管的照片。在60 Hz频率下，明显发生了严重的电化学反应。电极明显腐蚀，溶液受到严重污染。相反，在零相位频率 (100 kHz)，溶液[图2 (d)]和电极[图2 (e)]都是干净的，表明没有发生电化学反应。这一结论可以通过加热后304钢电极的扫描电子显微镜 (SEM) 图像验证[图2 (f)]。在100 kHz下运行的电极是干净的，而60 Hz的则很脏。

零相频率并不适用于所有离子导体。许多因素会影响阻抗谱，如电极和电解质的类型、离子浓度、加热装置的形状和温度。必须指出的是，无论上述因素如何变化，相位角接近于零的交流电频率是离子导体产生焦耳热的先决条件，且使用的交流电仅在零相位频率下才能有效地抑制电化学反应。不同的加热系统有不同的零相频率，必须提

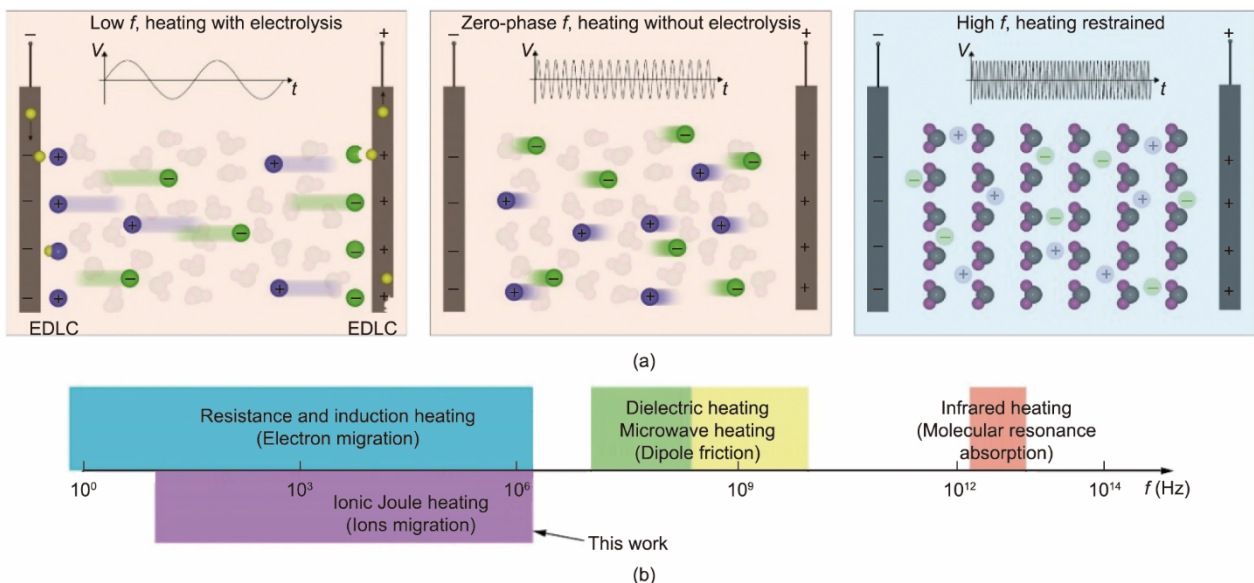


图1. 离子焦耳加热示意图。(a) 离子焦耳加热机制的图示；(b) 基于交流频率范围的离子焦耳加热与其他当前加热方法的比较。

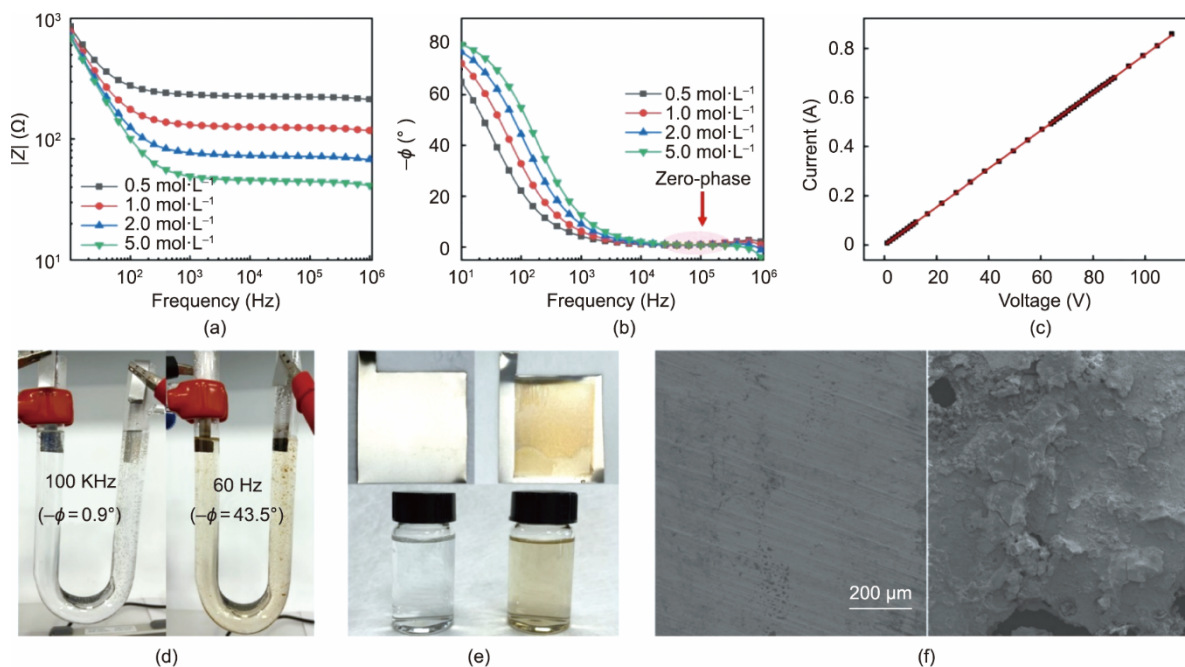


图2. 离子焦耳加热方法的演示。(a)、(b) 不同浓度的NaCl水溶液的阻抗模量和相角谱；(c) 零相频率（100 kHz）下1 mol·L⁻¹ NaCl溶液的施加电压与电流的关系；(d)、(e) 所得加热管和电极的照片；(f) 100 kHz（左）和60 Hz（右）焦耳加热后电极的SEM图像。

前筛选（见附录A中的图S1和图S2）。

图3显示了液体电解质的离子焦耳加热的设计和演示。图3（a）是一个矩形加热装置的示意图，装有10⁻² mol·L⁻¹ NaCl加热溶液和304不锈钢电极。平行电极有助于产生均匀的电场。从图3（b）中的红外图像可以明显看出，焦耳加热是均匀的，没有产生明显的温度梯度。阻抗谱显示10⁻² mol·L⁻¹ NaCl的零相频率接近10 kHz，随后将其应用于加热溶液。如图3（a）所示，加热速率随着施加电压的改变而改变。使用高电压可以获得更高的初始功率，使得加热曲线更加平滑，加热过程易于控制。图3（d）显示了加热电流曲线。电流随着时间的推移而增加，表明加热功率增加。这是因为随着温度升高，溶液中的离子可以更自由地移动，导致离子电导率增加和电阻降低。这种趋势与电子导体的趋势相反，电子导体的电阻随温度升高而增加，电导率降低。在固定电压下，工作过程中温度升高，使得电阻随时间降低，因此电流会随着时间的推移而增加。离子液体的加热均匀性也如附录A中的图S3所示。

图3（e）展示了设计的管状加热装置的示意图（上图），该装置用于加热流动的液体电解质。在演示中，加热流量为307 mL·min⁻¹的1 mol·L⁻¹ NaCl溶液。简单地通过钢制的管状电极施加电压，流动的溶液被直接加热，从加热装置的红外图像可以明显看出。图3（f）显示了输出溶液的加热曲线。施加电压后，输出溶液的温度在几秒钟内升至平衡温度，并且可以通过改变施加的电压来控制平

衡温度。该设计已被证明是流动化学和工程的强大工具[27–29]。温度敏感变色流动系统如附录A中的图S4和视频S1所示。

对于低离子电导率的液体，我们设计了另一种流动焦耳加热装置来降低驱动电压（ $P = U^2 \cdot R^{-1}$ ）。如图3（g）和3（h）以及附录A中的图S5所示，自来水（10⁻⁴~10⁻⁵ S·cm⁻¹）甚至纯净水（10⁻⁶~10⁻⁷ S·cm⁻¹）可以使用这种设计成功加热，这表明可以用微量离子实现焦耳加热。该实验揭示了其在厨房、淋浴、洗涤和热饮用水中的潜在应用。图3（i）和（j）展示了纯牛奶的加热，其中，含有带电蛋白质和无机盐，这些蛋白质和无机盐也具有离子导电性，并拥有与盐溶液类似的阻抗特性。该系统中的加热也是合理的，显示出其在食品工程中的潜在应用，甚至可直接加热一些生物系统。更进一步，需要精确加热的医疗应用（如外科手术等）也可以使用焦耳加热技术，这是可以预见的。

加热是化学工业中广泛用于反应和分离目的的重要单元操作。通常通过夹套加热来实现，但这是间接的、不均匀的，加热过程较为耗时且在热传递过程中会造成热量损失。本研究设计了一个简单的焦耳加热化学容器，如图3（k）所示。以钢环为电极，电流通过液体介质（以水为模型）直接产生热量。如图3（l）显示了设计的离子焦耳加热系统与传统的夹套循环水加热系统的加热曲线。通过施加约500 W的初始功率，容器中的1 L水在6 min内从25 °C加热到80 °C。与之前相比，加热时间缩短为之前的1/

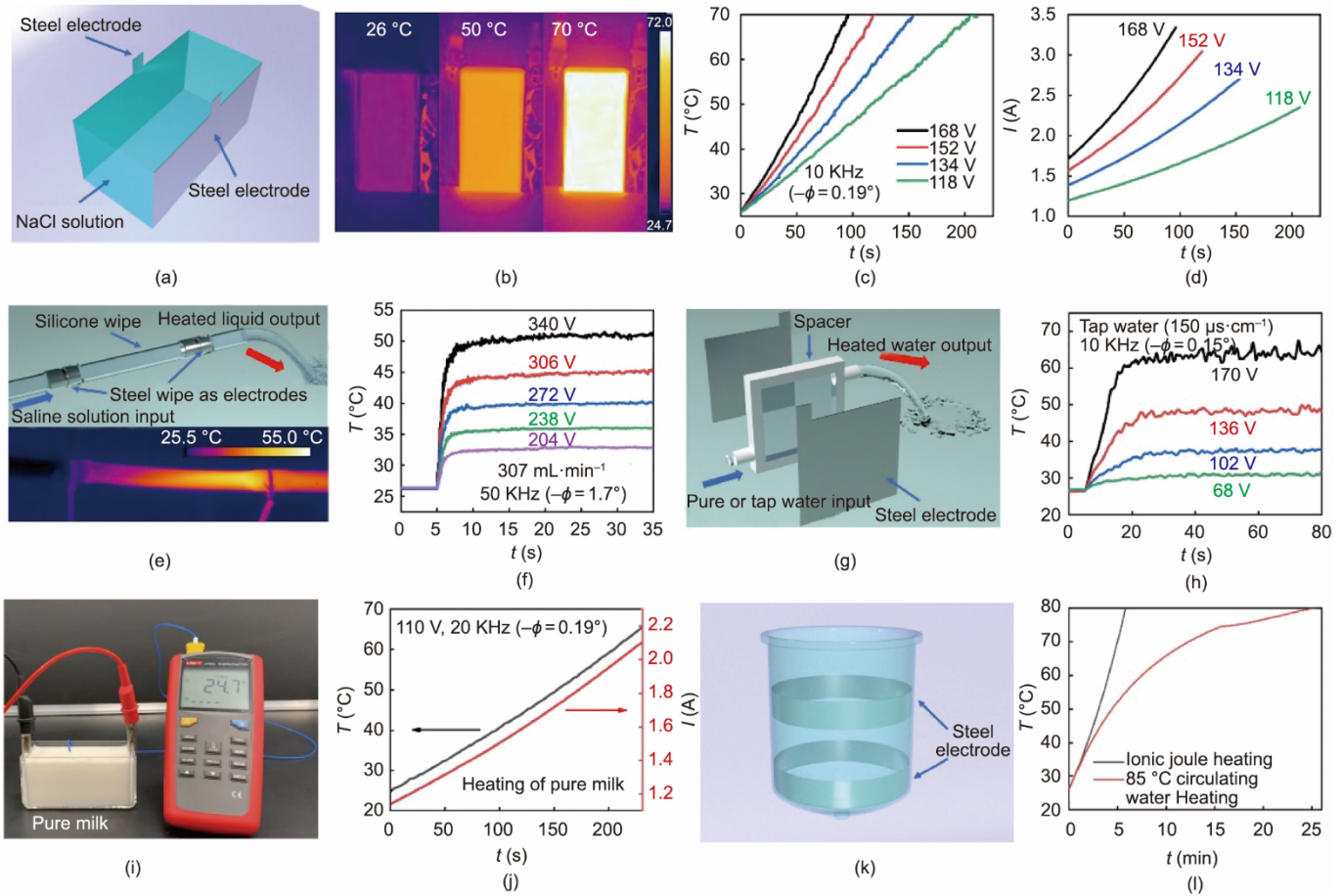


图3. 液体电解质的离子焦耳热。(a) 使用 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 加热溶液的加热装置示意图；(b) 加热溶液的红外图像；(c) 不同施加电压下的加热曲线；(d) 不同施加电压下的电流与时间的关系；(e) 设计的管式加热装置的示意图（上）和红外图像（下）；(f) 流动的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 ($307 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 在零相频率下的加热曲线；(g) 为低离子电导率液体设计的加热装置示意图；(h) 流动自来水 ($150 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 在零相频率下的加热曲线；(i) 设计的 200 mL 牛奶加热装置的照片；(j) 牛奶的温度和电流与时间的关系；(k) 以钢环作为电极、水作为介质的化学容器示意图；(l) 设计的离子焦耳加热装置和传统夹套循环水加热装置的加热曲线。

5~1/4。在大容量加热应用中，离子焦耳加热相对于传统夹套循环加热的优势将更加明显。还必须指出的是，在理论上，离子焦耳热实现了电能到热能的完全转换。体系中少量的能量损失可能是水从敞开的容器挥发到环境中造成的。基于能量守恒，我们计算出在 NaCl 溶液的 U 型管加热实验中，能量转换效率约为 94%。

此外，加热也是材料加工的基础，这通常涉及固体加热。除了上述液体电解质外，我们还展示了固态离子导体的离子焦耳热。图 4 (a) 显示了加热的琼脂水凝胶的红外图像。凝胶直接发热，且受热均匀。因为凝胶中的热对流受到限制，传统的加热方法很难实现均匀加热（附录 A 中的视频 S2）。因此，本工作中开发的离子焦耳加热比现有的加热方法具有明显的优势。图 4 (b) 展示了对离子导电陶瓷 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 的加热情况。同样地，陶瓷被快速、均匀地加热，并且具有良好的可控性，显示了焦耳加热在陶瓷加工领域的巨大潜力。

最近热响应聚合物的出现为开发具有开关特性的智能材料提供了良好的机会，如形状、颜色、强度、导电性和溶解度。然而，精确加热仍然具有挑战性。图 4 (c) 和 (d) 显示在强大的离子焦耳加热的辅助下，智能水凝胶膜的切换。根据红外图像[图 4 (c)]，加热过程中温度分布均匀。当水凝胶变得不透明时[图 4 (d)]，温度超过其下临界溶液温度 (LCST)（附录 A 中的视频 S3）。此外，通过配置电场线，我们获得了模式化的加热或精确的局部加热。图 4 (e) 显示在不同电极构型的离子凝胶膜下离子焦耳加热过程中获得的图案化红外图像（附录 A 中的视频 S4）。因为热量是由外部电场引起的离子运动产生的，因此，焦耳加热的红外图像表现出与电场相同的结构。

最后一点是，本工作与 *Nature Nanotechnology* 2017 上发表的工作有一个根本的区别。这两个工作不属于同一领域。Dudchenko 等[5]使用碳纳米管 (CNT) 膜作为加热装置来加热盐水，这是使用电子导体 (CNT 膜) 的传统

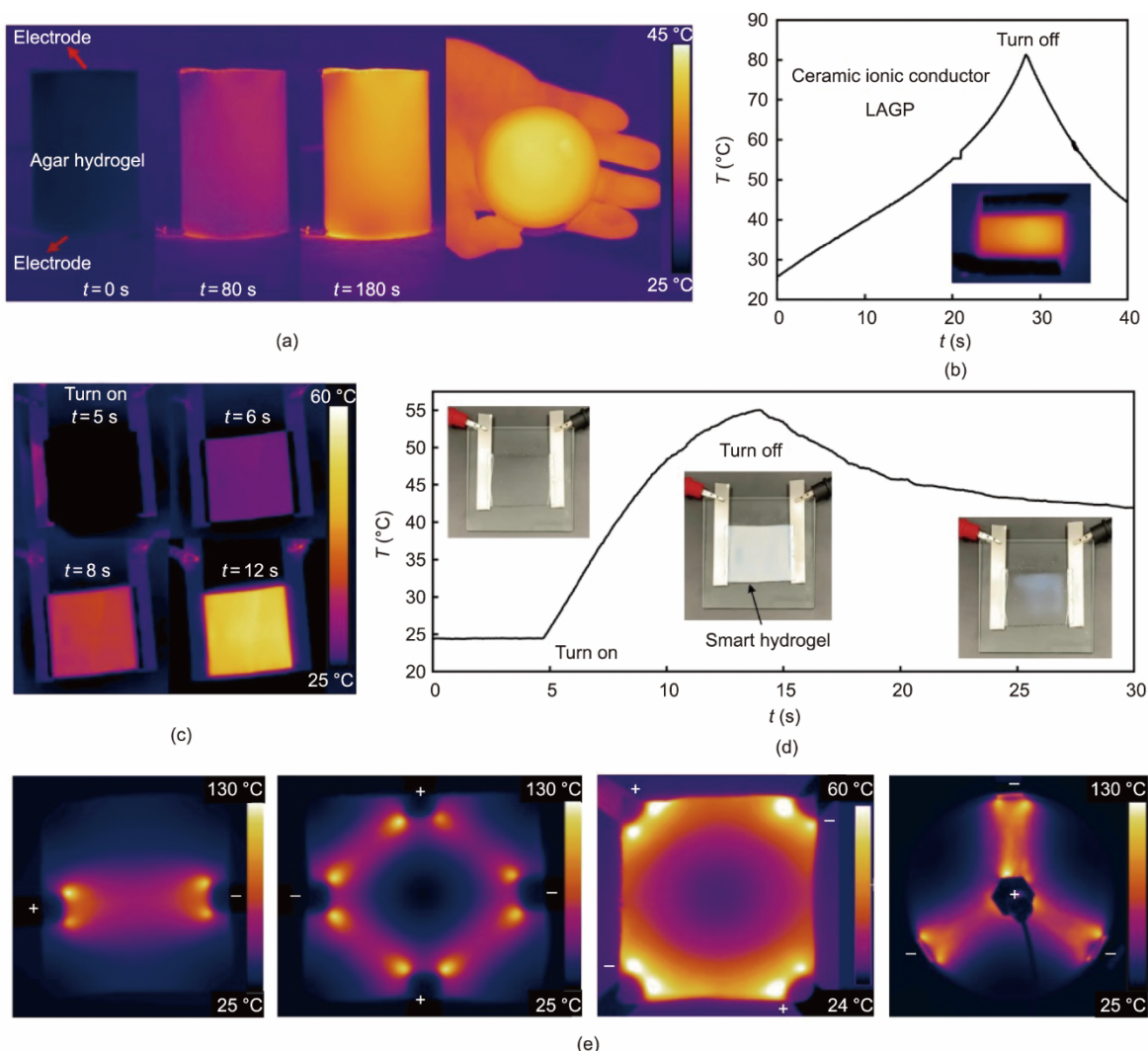


图4. 固态电解质的离子焦耳热。(a) 圆柱形琼脂水凝胶的离子焦耳加热；红外图像表明凝胶直接发热，且加热均匀。(b) 陶瓷离子导体LAGP [$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$]的加热曲线；插图是加热过程中的红外图像。(c) 智能水凝胶膜的离子焦耳加热。(d) 智能水凝胶的加热曲线；当温度超过其LCST时，水凝胶变得不透明。(e) 在不同电极配置离子凝胶膜的离子焦耳加热过程中的图案化红外图像。

焦耳加热产生热量，然后将热量传递给盐水。目前本工作的重点是离子焦耳加热，其中电流直接通过盐水产生热量。在本方法中，水中的离子充当热发生器，并消除了电子热发生器。

总之，在施加零相频率的超高电压 ($> 100 \text{ V}$) 来加热离子导体时，不会发生明显的电化学反应，并且可以获得千瓦级的加热功率。文中展示了液体和固体电解质的焦耳加热，包括盐溶液、自来水（甚至纯水）、牛奶、离子液体、水凝胶、离子凝胶和离子导电陶瓷。离子焦耳加热方法简单、直接、快速、均匀、清洁，电热转换过程中没有能量损失。它在广泛的应用中显示出巨大的潜力，如食品加工、生活用水加热、化学反应和分离、陶瓷加工、制盐，或者是需要精确加热的医疗操作和手术。

致谢

本工作得到广东省引进创新创业团队计划(2017ZT07 C291)、深圳市科技计划项目(KQTD20170810141424366)、国家自然科学基金项目(22078276和22005260)、2019年中央引导地方科技发展专项资金项目:环境净化功能材料研究平台、深圳市先进材料产品工程重点实验室(ZD-SYS20190911164401990)以及中国博士后科学基金(2019TQ0307)的支持。

Authors' contributions

Lei Shi conceived the idea and designed the research. Lei Shi, Zongyi Han, and Yixuan Feng performed the

experiments. Lei Shi, Changgeng Zhang, Qi Zhang, and He Zhu analyzed and interpreted the results. Lei Shi and Shiping Zhu drafted the manuscript, and Shiping Zhu supervised the project, and all authors contributed to the writing of the manuscript.

Compliance with ethics guidelines

Lei Shi, Zongyi Han, Yixuan Feng, Changgeng Zhang, Qi Zhang, He Zhu, and Shiping Zhu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.03.004>.

References

- [1] Wang C, Ping W, Bai Q, Cui H, Hensleigh R, Wang R, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds. *Science* 2020; 368(6490): 521–6.
- [2] Balandin AA. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater* 2011;10(8):569–81.
- [3] An BW, Gwak EJ, Kim K, Kim YC, Jang J, Kim JY, et al. Stretchable, transparent electrodes as wearable heaters using nanotrough networks of metallic glasses with superior mechanical properties and thermal stability. *Nano Lett* 2016;16(1):471–8.
- [4] Zhu X, Xu Q, Li H, Liu M, Li Z, Yang K, et al. Fabrication of high-performance silver mesh for transparent glass heaters via electric-field-driven microscale 3D printing and UV-assisted microtransfer. *Adv Mater* 2019;31(32): 1902479.
- [5] Dudchenko AV, Chen C, Cardenas A, Rolf J, Jassby D. Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and desalination processes. *Nat Nanotechnol* 2017;12(6):557–63.
- [6] Keplinger C, Sun JY, Foo CC, Rothmund P, Whitesides GM, Suo Z. Stretchable, transparent, ionic conductors. *Science* 2013;341(6149):984–7.
- [7] Rustomji CS, Yang Y, Kim TK, Mac J, Kim YJ, Caldwell E, et al. Liquefied gas electrolytes for electrochemical energy storage devices. *Science* 2017; 356(6345):aal4263.
- [8] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev* 2004;104(10):4303–418.
- [9] Manthiram A, Yu XW, Wang SF. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat Rev Mater* 2017;2(4):16103.
- [10] Bachman JC, Mui S, Grimaud A, Chang HH, Pour N, Lux SF, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem Rev* 2016;116(1):140–62.
- [11] Shi L, Zhu T, Gao G, Zhang X, Wei W, Liu W, et al. Highly stretchable and transparent ionic conducting elastomers. *Nat Commun* 2018;9(1):2630.
- [12] Sakr M, Liu SL. A comprehensive review on applications of Ohmic heating (OH). *Renew Sustain Energy Rev* 2014;39:262–9.
- [13] Jaeger H, Roth A, Toepfl S, Holzhauser T, Engel KH, Knorr D, et al. Opinion on the use of Ohmic heating for the treatment of foods. *Trends Food Sci Technol* 2016;55:84–97.
- [14] Cappato LP, Ferreira MVS, Guimaraes JT, Portela JB, Costa ALR, Freitas MQ, et al. Ohmic heating in dairy processing: relevant aspects for safety and quality. *Trends Food Sci Technol* 2017;62:104–12.
- [15] De Mello AJ, Habgood M, Lancaster NL, Welton T, Wootton RCR. Precise temperature control in microfluidic devices using Joule heating of ionic liquids. *Lab Chip* 2004;4(5):417–9.
- [16] Suo L, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X, et al. “Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* 2015; 350 (6263):938–43.
- [17] Li JC, Ma C, Chi MF, Liang CD, Dudney NJ. Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries. *Adv Energy Mater* 2015;5(4):1401408.
- [18] Wang J, Yamada Y, Sodeyama K, Chiang CH, Tateyama Y, Yamada A. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery. *Nat Commun* 2016;7(1):12032.
- [19] Read JA, Cresce AV, Ervin MH, Xu K. Dual-graphite chemistry enabled by a high voltage electrolyte. *Energy Environ Sci* 2014;7(2):617–20.
- [20] Li SY, Zhao DN, Wang P, Cui XL, Tang FJ. Electrochemical effect and mechanism of adiponitrile additive for high-voltage electrolyte. *Electrochim Acta* 2016;222:668–77.
- [21] Shi L, Jia K, Gao Y, Yang H, Ma Y, Lu S, et al. Highly stretchable and transparent ionic conductor with novel hydrophobicity and extreme-temperature tolerance. *Research* 2020;2020:2505619.
- [22] Bansal B, Chen XD. Effect of temperature and power frequency on milk fouling in an Ohmic heater. *Food Bioprod Process* 2006;84(4):286–91.
- [23] Winter J, Brodd RJ. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem Rev* 2004;104(10):4245–70.
- [24] Mei BA, Munteshari O, Lau J, Dunn B, Pilon L. Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices. *J Phys Chem C* 2018; 122(1): 194–206.
- [25] Silva VLM, LMNBFSantos, Silva AMS. Ohmic heating: an emerging concept in organic synthesis. *Chemistry* 2017;23(33):7853–65.
- [26] Samaranayake CP, Sastry SK, Zhang H. Pulsed Ohmic heating—a novel technique for minimization of electrochemical reactions during processing. *J Food Sci* 2005;70(8):e460–5.
- [27] Plutschack MB, Pieber B, Gilmore K, Seeberger PH. The Hitchhiker’s guide to flow chemistry II. *Chem Rev* 2017;117(18):11796–893.
- [28] Wegner J, Ceylan S, Kirschning A. Flow chemistry—a key enabling technology for (multistep) organic synthesis. *Adv Synth Catal* 2012;354(1):17–57.
- [29] Wiles C, Watts P. Continuous flow reactors: a perspective. *Green Chem* 2012; 14(1):38–54.