

无铅块体陶瓷的电卡效应: 现状与挑战

喻 瑛¹, 杜红亮^{1,2}, 杨泽田¹, 靳 立², 屈绍波¹

(1. 空军工程大学 基础部, 西安 710051; 2. 西安交通大学 电子与信息学部, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

摘要: 基于电卡效应的固态制冷技术, 具有高效、环境友好、轻量、低成本和易于小型化等优点, 是替代传统压缩机制冷的理想技术之一。在施加或去除电场时产生较大极化变化的铁电材料, 则是制备基于电卡效应固态制冷器件的理想材料。近年来, 人类对环境可持续发展的需求, 使无铅块体陶瓷的电卡效应研究成为铁电材料领域的研究热点之一。本文首先回顾电卡效应研究历史上的标志性事件, 随后简要介绍电卡制冷的原理, 提出了在室温附近获得宽温区和大电卡温变的材料设计思路, 之后系统综述了 BaTiO₃ 基、Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ 基和 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 基无铅块体陶瓷电卡效应的研究进展, 重点分析了这三类无铅块体陶瓷电卡效应的独特优势和面临的挑战, 最后对无铅块体陶瓷电卡效应的发展趋势进行了展望。

关键词: 无铅块体陶瓷; 电卡效应; 击穿场强; 相变; 综述

中图分类号: TB64 文献标识码: A

Electrocaloric Effect of Lead-free Bulk Ceramics: Current Status and Challenges

YU Ying¹, DU Hongliang^{1,2}, YANG Zetian¹, JIN Li², QU Shaobo¹

(1. Department of Basic Sciences, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2. Electronic Materials Research Laboratory, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Solid-state cooling technology based on the electrocaloric (EC) effect is attracting increasing attention as an important alternative for traditional cooling systems because of its advantages of high efficiency, environmental friendliness, light weight, low cost, and easy miniaturization. Ferroelectric materials are suitable candidates for EC refrigeration due to their large polarization and entropy change through applying or removing an external electric field. Recently, study on the EC effect of lead-free bulk ceramics has become one of hot topics on ferroelectric community due to the requirements of sustainable development. In this review, we firstly introduce the significant history events in EC research and the basic principles of EC refrigeration. Then, design strategy for achieving a large EC temperature change near room temperature and a wide using range is summarized. Subsequently, we systematically review the research status of EC effect in BaTiO₃-based, Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based and K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-based lead-free bulk ceramics and discuss their advantages as well as challenges. Finally, we propose some prospects for the future work on EC effect in lead-free bulk ceramics.

Key words: lead-free bulk ceramics; electrocaloric effect; dielectric breakdown strength; phase transition; review

随着人类生活的飞速发展, 能源危机与环境问题日趋严重。除传统的石油、天然气等不可再生能

收稿日期: 2019-06-25; 收到修改稿日期: 2019-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(51772239); 陕西省自然科学基金(2020JM-635)

National Natural Science Foundation of China (51772239); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2020JM-635)

作者简介: 喻 瑛(1991-), 女, 博士研究生. E-mail: yuying7574@163.com

YU Ying(1991-), female, PhD candidate. E-mail: yuying7574@163.com

通讯作者: 杜红亮, 副教授. E-mail: duhongliang@126.com

DU Hongliang, associate professor. E-mail: duhongliang@126.com

源外,目前已发展了风力发电、太阳能发电等环保的发电方式来解决能源问题,但仍存在消耗大量能源、损害环境和影响人类可持续发展的问题。据统计,采用传统压缩机制冷的冰箱和空调,占到日常电能消耗的 20%,这种制冷方式不仅能源转化效率低,其泄露的制冷剂还会破坏臭氧层,造成极端天气的出现^[1-2]。另一方面,集成电路、可穿戴电子设备、生物科技等领域的迅猛发展,对微型制冷器件的需求十分迫切,而传统压缩机过大的体积和重量,无法用于小型设备的局域制冷。因此,寻找具有高能量转换效率、小体积、轻重量,可替代传统压缩机制冷的新型制冷技术已经成为全世界亟待解决的问题。

电卡效应是指极性材料在施加或去除电场时,极性偶极子的有序度发生改变,引起系统熵变化,由于施加或去除电场的时间极短,出现了绝热温变和等温熵变,最终导致极性材料温度发生变化的一种物理现象^[3]。利用电卡效应的新型固态制冷技术被称为电卡制冷技术,它具有能量转化效率高、环境友好、重量轻、成本低、易于小型化的优点,被美国能源部评为下一代新型制冷技术之一^[1]。

对于电卡制冷技术而言,走向实用的关键在于高性能电卡材料的制备。铁电材料由于在施加或去除电场时会产生较大的极化变化^[4](如图 1(a)所示),被认为是制备基于电卡效应固态制冷器件的理想材料。自 2006 年 Mischenko 等^[5]在锆钛酸铅($\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$)铁电薄膜中发现了 12 K 巨电卡温变后,电卡效应已经成为铁电材料领域的研究热点之一。目前,关于电卡效应的铁电材料主要包括聚合物、薄膜、厚膜和块体陶瓷四大类^[6-14]。其中,有机聚合物和薄膜由于厚度薄($<1 \mu\text{m}$)和内部缺陷少,击穿场强极高,具有超高的电卡温变(ΔT),但是,同时也存在因体积小而实际转移热量少的问题,限制了在大规模制冷器件上的应用^[15]。Valant 等^[15]更是对发展块体电卡材料(包括块体陶瓷、厚膜和单晶)的必要性进行了阐述,通过对比相同电极面积,厚度分别为 1 mm 的块体电卡材料于 1 μm 的薄膜的总热量发现,即使块体电卡材料产生的 ΔT 是薄膜 ΔT 的 1/10,块体电卡材料的最终制冷效率也是薄膜的 100 倍。相对于其他类型的材料,块体陶瓷具有制备简单、成本低廉、转移总热多和易于后期设计的优点,是制备相对大规模制冷器件的理想材料。

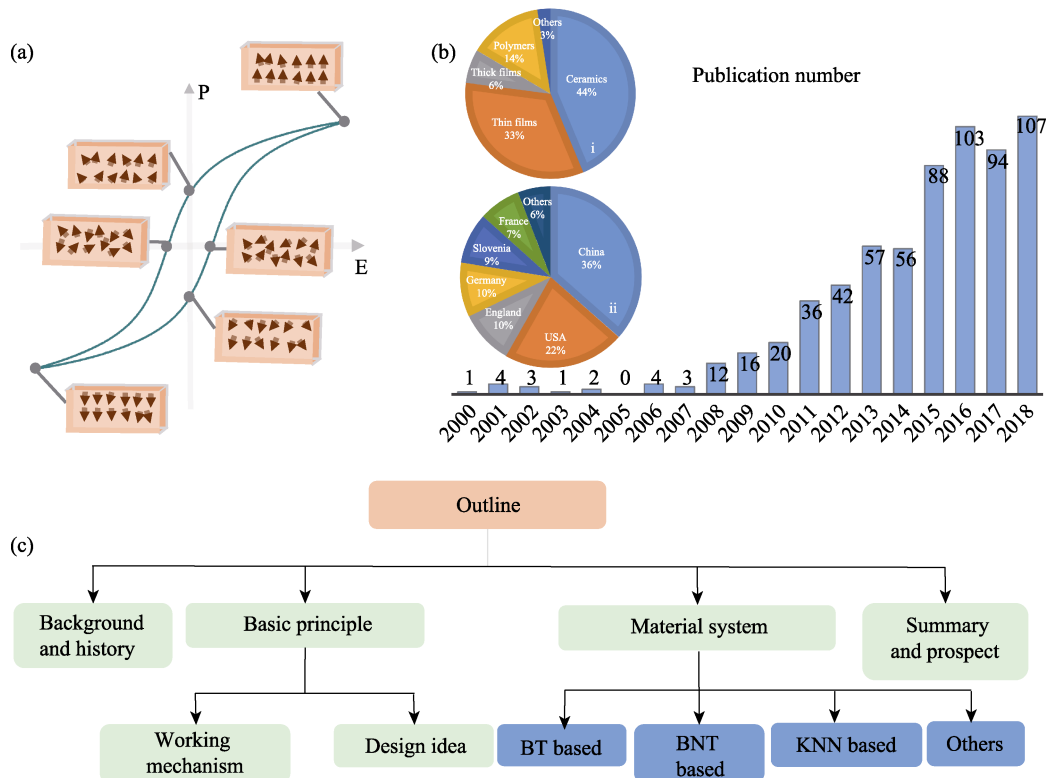


图 1 电场变化对铁电材料极化状态的影响(a), Web of Science 核心数据库中检索的 2000~2018 年的文献数量(b)和本综述的结构(c)

Fig. 1 The influence of changing electric field to polarization states of a ferroelectric (a), publication numbers on Web of Science database from 2000 to 2018 (b) and structure of the review (c)

Theme searching of (b): "electrocaloric effect", "electrocaloric effect" and "bulk ceramic", "electrocaloric effect" and "thin film", "electrocaloric effect" and "polymer", "electrocaloric effect", and "thick film"

图 1(b)是在 Web of Science 核心数据库中关于电卡效应研究论文的出版总量随年份的变化图。电卡效应的研究论文前期很少, 2006 年 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 薄膜和 2008 年聚偏氟乙烯(PVDF)基铁电聚合物薄膜巨电卡效应的报道^[5,16], 刺激了电卡效应研究的爆发, 之后持续保持增长。图 1(b)中的两个饼图, 分别代表电卡效应研究的材料类型和研究所属国家。(i) 表示不同材料类型所占总研究的比例, 数据表明块体陶瓷为电卡效应研究的主体, 占总研究比例的 44%。而具有高击穿场强的薄膜也吸引了较多学者的注意, 其研究论文占总数的 33%, 有机物和厚膜的电卡效应研究数量则相对较少。除这四种材料类型外, 还有一小部分研究者关注纳米材料和单晶等^[17-18]其他类型的电卡效应。(ii)是电卡效应研究机构所属国家的比例分布图, 数据表明目前许多国家参与电卡效应研究, 而我国虽非最早开始研究电卡效应的国家, 但是经过近几年的积累和发展, 国内进行电卡效应研究的学者在逐渐增多, 在所有参与研究的国家中所占比例最大。电卡效应研究的暴增和持续增长, 以及众多国家的参与, 都反映出电卡效应已成为铁电体研究的热点内容; 而在材料类型中占比最多的块体陶瓷, 则是众多研究者的选择; 另外, 考虑人类对环境可持续发展的需求, 电子材料的无铅化已成为当今材料发展的主要趋势。因此, 无铅块体陶瓷的电卡效应研究具有十分重要的科学意义和应用价值。

近年来, 已有许多关于电卡效应的重要综述^[19-32]。这些综述主要集中在电卡效应的热力学基础理论、制冷器件的设计原理和测量方法等, 相关材料类型的综述也以聚合物、陶瓷-聚合物复合材料和薄膜材料为主, 缺少专门针对无铅块体陶瓷电卡效应的综述。基于此, 本综述结合课题组在无铅块体陶瓷电

卡效应研究上的工作, 首先介绍电卡效应研究历史上的标志性事件, 分析电卡效应的制冷原理。在此基础上, 提出在室温附近获得大 ΔT 和宽工作温区的材料设计思路。然后, 重点评述 BaTiO_3 (BT)基、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)基和 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)基块体陶瓷的电卡效应研究进展。最后, 分析不同材料体系所面临的瓶颈问题和提出解决这些问题的一些策略, 以期今后探寻具有高电卡效应的无铅块体陶瓷材料提供一定借鉴。图 1(c)是本综述的结构示意图。

1 发展历史

梳理电卡效应的研究历史可以帮助我们了解电卡效应研究的来龙去脉, 掌握每一种材料体系是如何发现与发展的, 同时发现电卡效应研究中存在的问题。图 2 为电卡效应研究历史上的标志性事件。早在十九世纪 70 年代, Thomson 等^[33]就通过逆热释电效应预测了电卡效应。一直到 1930 年, 德国学者 Kobeco 等^[34]在研究罗息盐(即酒石酸钾钠, 化学式为 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)时, 才在实验中首次证实存在电卡效应。然而受限于当时实验条件, 并没有获得具体的 ΔT 。1943 年, 科学技术发展了十三年后, Hautzenlaub^[35]重复了在罗息盐中的相关实验, 测到了非常小但振奋人心的 ΔT (约为 0.003 K), 由此, 开启了电卡效应相关研究的漫漫长路。这之后, 电卡效应的研究也是零星可数, 到上世纪 70 年代末, 基于超导材料的发展, Radebaugh 等^[36]提出了低温范围电卡制冷的需求, 同时, 首次提出“电卡制冷”的概念。之后, 关于陶瓷和单晶电卡效应的研究偶有出现^[37-41], 但由于理论的不成熟和 ΔT 太小, 并没有引起学界的广泛关注。

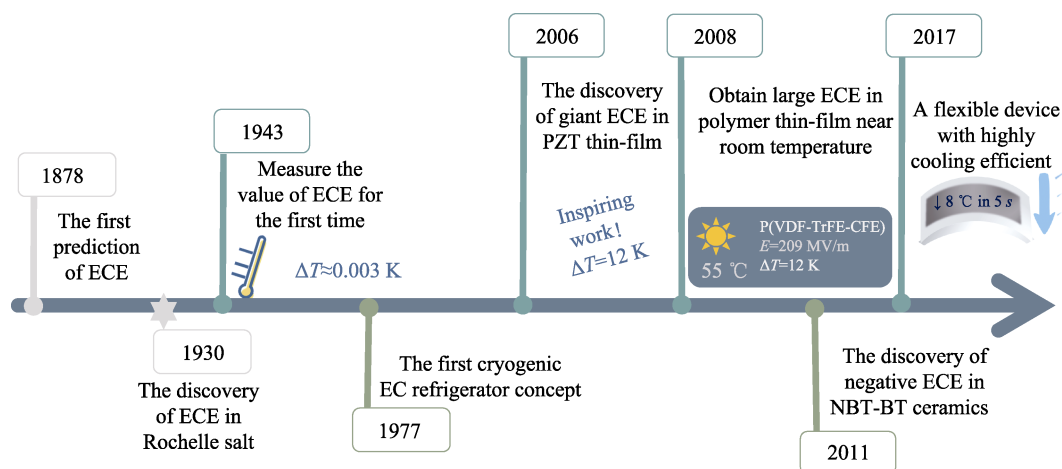


图 2 电卡效应历史发展进程^[5,16,33-36,53,59]

Fig. 2 Historical development course of EC effect^[5,16,33-36,53,59]

随着薄膜技术的不断发展及相关技术的成熟, 2006 年, 剑桥大学的 Mischenko 等^[5]制备了 350 nm 厚的 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 铁电薄膜。在 493 K 附近, 480 kV/cm 的电场下, 采用间接法测得了高达 12 K 的 ΔT , 比之前报道的块体和单晶材料中的 ΔT 提高了一个数量级。该研究工作发表在《Science》上, 使电卡制冷研究进入更多学者的视野。2008 年, 美国宾州州立大学的 Neese 等^[16]制备的 1 μm 厚 PVDF 基铁电聚合物薄膜中, 在 2090 kV/cm 的电场下也发现了巨大的电卡效应, 其 ΔT 同样高达 12 K, 但更有意义的是其最大 ΔT 发生在室温附近。这两项研究带来了巨大影响, 之后有关电卡效应的研究持续增多, 而寻找具有大 ΔT 的材料一直是电卡制冷研究的重点。Zhao 等^[42]于 2015 年制备的 2 μm 厚的 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.18}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$ 反铁电厚膜, 当电场为 900 kV/cm、温度为 278 K 时, 可得到目前最大的 ΔT (53.8 K)。

研究初期, 学者们为了获得大 ΔT , 目光主要集中在含铅铁电材料中, 如 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.18}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$ 、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 等^[5,38,42-46]。随着欧盟出台 RoHS 标准, 人们环保与健康意识的增强, 越来越多的研究者们把目光锁定在无铅材料。BT、BNT、KNN 等^[47-52]无铅铁电陶瓷电卡效应的研究也就随之增多。值得注意的是, 2011 年, Bai 等^[53]在 BNT-BT 陶瓷中第一次观察到了负电卡效应, 即测得的 ΔT 为负值, 其制冷原理与正电卡效应略有不同, 后文将

介绍正负电卡的差异。负电卡效应的出现, 不仅拓宽电卡效应的研究范围, 更是提高电卡制冷效率的一种手段。与此同时, 另一方面, 电卡制冷器件的研究也在持续深入^[54-58]。2017 年, Ma 等^[59]采用偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯[P(VDF-TrFE-CFE)]铁电聚合物薄膜为电卡降温材料, 制备了一种制冷功率为 2.8 W/g、制冷效率为 13% 的柔性制冷器件, 5 s 内能够将 Li 离子电池温度降低 8 K, 其响应速度快、效率高, 优于传统的固态制冷方法。这一突破加快推进了电卡制冷技术的实际应用, 使电卡效应的材料研究逐步转向未来实际应用研究。

2 基本原理

2.1 制冷原理

电卡效应制冷原理与卡诺循环类似^[60], 据此, Ma 等^[59]制备了柔性制冷器件, 图 3 中(1)所示为该制冷器件的核心, 电卡制冷原材料, 即双层 P(VDF-TrFE-CFE) 铁电聚合物及堆积的碳纳米管电极。表层的电极紧靠右端, 中间层则紧靠左端, 以达到不同电场驱动下聚合物产生不同方向的形变。图 3 中(2)为电卡制冷器件简化示意图。除红色透明渐变区域表示(1)中的铁电材料和电极外, 还需要加上聚合物膜、银纳米线层、双面聚酰亚胺胶带以及铝板, 上下层铝板分别为散热器和热源, 此外, 下层多一个热流传感器、上下层中间还有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)垫片。整体组合成电卡制冷器件, 在电场的驱动下工作。

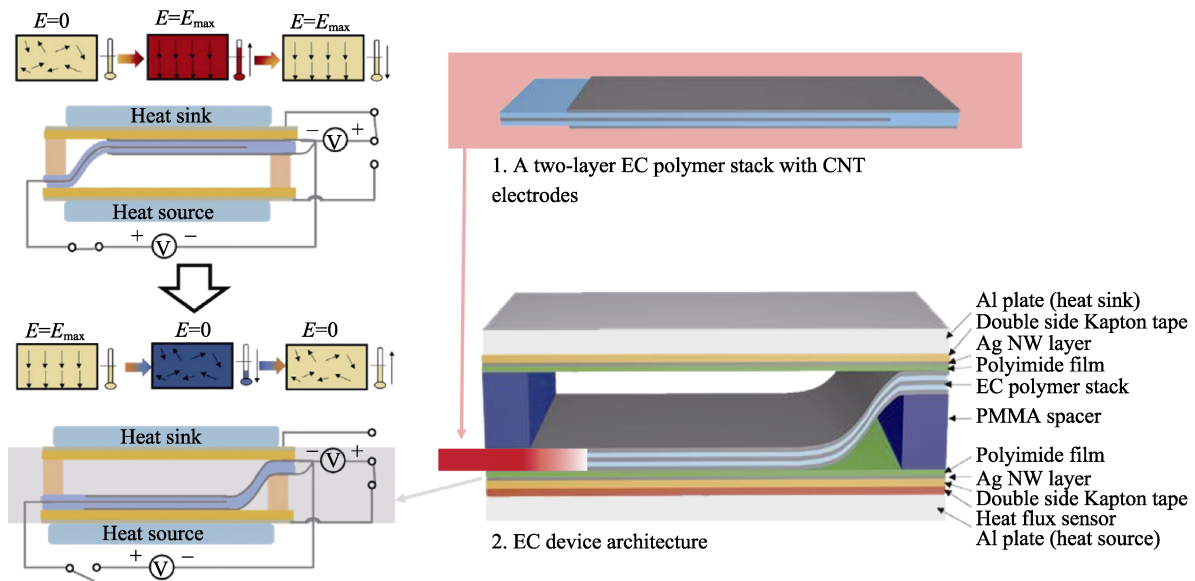


图 3 固态制冷器件和 P(VDF-TrFE-CFE)制冷器件静电驱动下转移热的工作机理^[59]

Fig. 3 A solid-state EC cooling device and working mechanism of P(VDF-TrFE-CFE) cooling device to move heat from heat source to heat sink by electrostatic actuation^[59]

图3左部为电卡制冷工作原理图。透明灰色部分为(2)中的电卡器件模型, 器件上层为散热器, 器件下层为热源, 中间蓝色部分表示带电极的电卡聚合物层。黄色方框内箭头表示聚合物材料的偶极子方向, 颜色代表温度, 以此表示极性材料的温度和极性变化。为更好理解电卡制冷的过程, 通过聚合物器件的工作过程解释电卡效应的制冷原理, 将电卡制冷分为四步。器件施加图中上部分所示电场时, 电卡聚合物层向上运动, 与上层散热器相连, 同时聚合物温度升高。此为第一步, 即极性材料在电场的作用下极性增强(偶极子无序度降低), 材料系统熵减小, 温度由室温升高到最高温度 T_{\max} 。由于极化过程时间很短, 几乎没有热量变化, 故称为绝热极化(Adiabatic polarization)。第二步为等电位热转移(Isoelectric enthalpic transfer), 保持施加电场不变, 将极性材料与外界的热传导相连, 极性材料的热量发生转移, 温度由 T_{\max} 下降, 但材料的极性状态保持不变。此时, 电卡聚合物层继续与上层相连, 同时将热量传至散热器(上层铝板), 温度降低, 但其极性状态在电场作用下保持不变。第三步为绝热去极化(Adiabatic depolarization), 移除施加的电场, 材料的偶极子无序度和系统熵增加, 材料温度降低到最低温度 T_{\min} 。与第一步相同, 由于电场变化很快, 可以看作无热量转移。如制冷原理图下部分所示, 绝热去极化时, 去除施加电场, 电卡聚合物层与下层相连, 极化状态变化, 温度降低。第四步也为等电位热转移, 但与第二步不同的是, 在无施加电场的情况下, 由于极性材料的温度低于室温, 且材料中偶极子为无序态, 故吸收相连热源的热量, 降低其温度, 达到制冷的目的, 稳定后极性材料上升至室温, 完成一次制冷的完整过程。通过施加与去除电场的循环, 实现极性材料降温与升温的循环, 并在此过程中循环转移热量, 最终达到降温的目的。

2.2 电卡材料设计思路

对于极性材料来说, 衡量其电卡性能的参数主要有三个, ΔT 、熵变(ΔS)和热量(Q), 而获得这三个性能参数的方法主要有两大类, 一类是直接法即直接测量 ΔT , 将陶瓷片与温度传感器相连, 测得电场变化时材料的温度变化, 再导出熵变 ΔS ^[43,51,61]。此方法测量结果接近实际 ΔT , 但由于存在一定的漏电流, 不适用于高温和高电场; 或是通过测试材料的DSC曲线, 由其热量的变化 Q , 基于热力学公式 $Q = T\Delta S = \int_T^{T+\Delta T} C_p dT$ 导出 ΔT 。通常这种方法测试得到的 ΔT 相较其他方法偏大^[20,62]。另一类是间接法^[29, 63-65], 即为了计算出 ΔT , 需先测试材料的极化-

电场关系曲线(即电滞回线)、比热容和密度, 再由式(1, 2)计算出电卡材料的熵变和温变:

$$\Delta S = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (1)$$

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2)$$

从式(1, 2)可知, 为了得到较大的等温熵变和绝热温变, 电卡材料需有较大的热释电系数($\partial P/\partial T$)和较高的击穿电场强度(dE)。在一定的条件下, 有较小比热容(C_E)和密度(ρ)的材料可能具备较大的 ΔT 。关于测量方法的研究可以参考 Kutnjak 等^[19]和 Liu 等^[20]的相关综述。

由公式(2)可知, 就块体材料的 ΔT 而言, 密度和热容是材料的自然属性, 较难控制和改变, 而获得大的热释电系数($\partial P/\partial T$)并提高其施加场强(dE), 则是提高块体陶瓷电卡效应的两个主要方法。对铁电材料来说, 在晶体发生结构相变时, 其物理性质会发生反常现象, 出现强烈改变, 称为临界现象。如铁电-顺电相变时介电常数的突变, 而铁电体的极化状态也同样发生极大变化, $\partial P/\partial T$ 也最大, 这也是研究中经常提到 ΔT 的最大值通常在相变附近的原因^[66-68]。

铁电材料的结构相变通常包括铁电-顺电相变和铁电-铁电相变^[69-71]。发生铁电-顺电相变的温度称为居里温度, 此时, ΔT 也达到最大, 但是产生温变的范围较窄, 且大部分材料的居里温度通常都远超过室温^[72]。铁电-铁电相变是指铁电体晶格结构变化带来相的变化, 受温度和组分同时影响时, 可能出现准同型相界(Morphotropic phase boundary, 缩写为MPB)、多晶相变(Polymorphic phase transition, 缩写为PPT)或三种晶相共存的临界相界^[73-76]。而这些丰富的相变, 可能受到温度、电场、压力、材料组分等^[63,77-79]多方面因素的影响。另一方面, 从热力学的角度出发, 根据自发极化和温度的变化关系, 铁电相变可分为一级相变和二级相变, 而多种离子复合取代的铁电固溶体还会发生弥散相变^[69]。一级相变通常能获得较大的 $\partial P/\partial T$, 但是其问题在于相变温区太窄且不确定在室温附近, 而弥散相变可以解决这一问题, 代价则是 $\partial P/\partial T$ 相对减小。因此, 根据对 $\partial P/\partial T$ 大小、工作温区的不同需求, 选择合适的相变及材料, 是设计电卡材料的关键。

根据公式(2), 另一种有效提高 ΔT 的手段就是尽可能增大施加在极性材料上的电场 E , 也就是说, 需要提高铁电材料的击穿场强。对于一般固体材料来说, 其击穿主要来自三个方面, 即本征击穿、热击穿和放电击穿, 三种击穿受不同因素影响, 如图4所

示。对固体材料而言，其击穿场强远低于本征击穿强度。块体陶瓷的击穿场强则主要受热击穿和放电击穿的影响。热击穿是指那些由于受到介电材料的热学性能影响而产生的击穿现象^[80]。放电击穿则是陶瓷中气孔在电场作用下发生强烈的电离，产生大量的热能，使气孔附近局部区域过热而在材料内部形成相当高的内应力，当热应力超过一定限度时，材料丧失机械强度而发生破坏，以至丧失介电强度，造成击穿。击穿的种类不同，影响击穿强度的因素也很多，除温度、电压、持续时间等可控的环境因素外，还有电极的形状和大小、样品的形状、晶粒尺寸、气孔、晶界等与样品相关的因素^[81]。小电极和薄样品则是提高击穿强度的外部手段，在后期处理时较易控制。样品的晶粒尺寸、气孔、晶界对击

穿场强的影响属于内在因素，可以通过减小晶粒尺寸到亚微米，制得更均匀致密的陶瓷样品，从而提高击穿场强^[82]。此外，陶瓷材料的制备工艺也会对样品的致密度、晶粒大小和铁电性产生很大影响。放电等离子烧结(SPS)制备的陶瓷材料一般致密度高、孔隙率低、晶粒和铁电畴尺寸较小，铁电性能较差，而固相烧结法制备的陶瓷材料一般孔隙率高，晶粒和铁电畴尺寸较大，铁电性能较好且工艺简单^[83]。若需提高击穿场强，陶瓷的制备方法是重要影响因素，其最终目标仍是获得高致密度和低孔隙率的陶瓷样品。正如图 5 中间部分所示，优化陶瓷材料制备工艺，制备高致密度且低孔隙率的陶瓷样品，或是制备晶粒尺寸为亚微米级的陶瓷样品，以此得到较大的击穿场强，是获得大 ΔT 的重要方法之一。

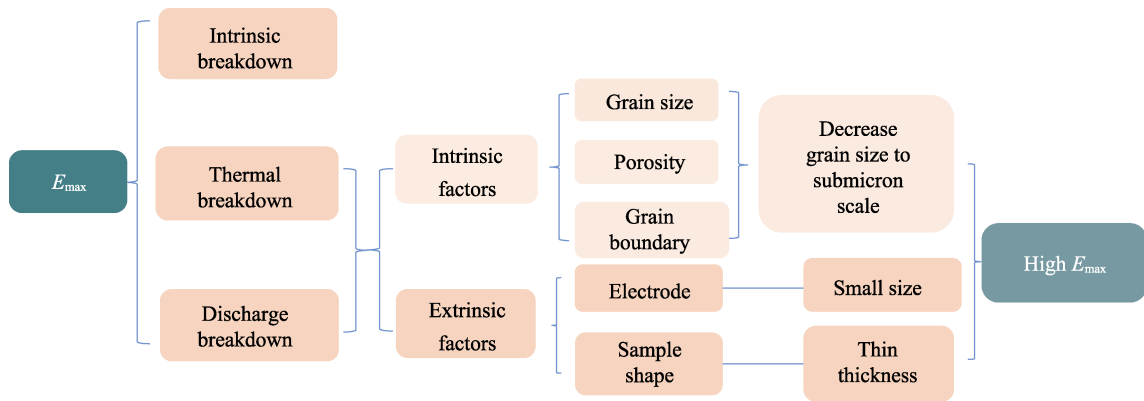


图 4 击穿场强影响因素示意图

Fig. 4 Schematic diagram of impact factors on electrical breakdown

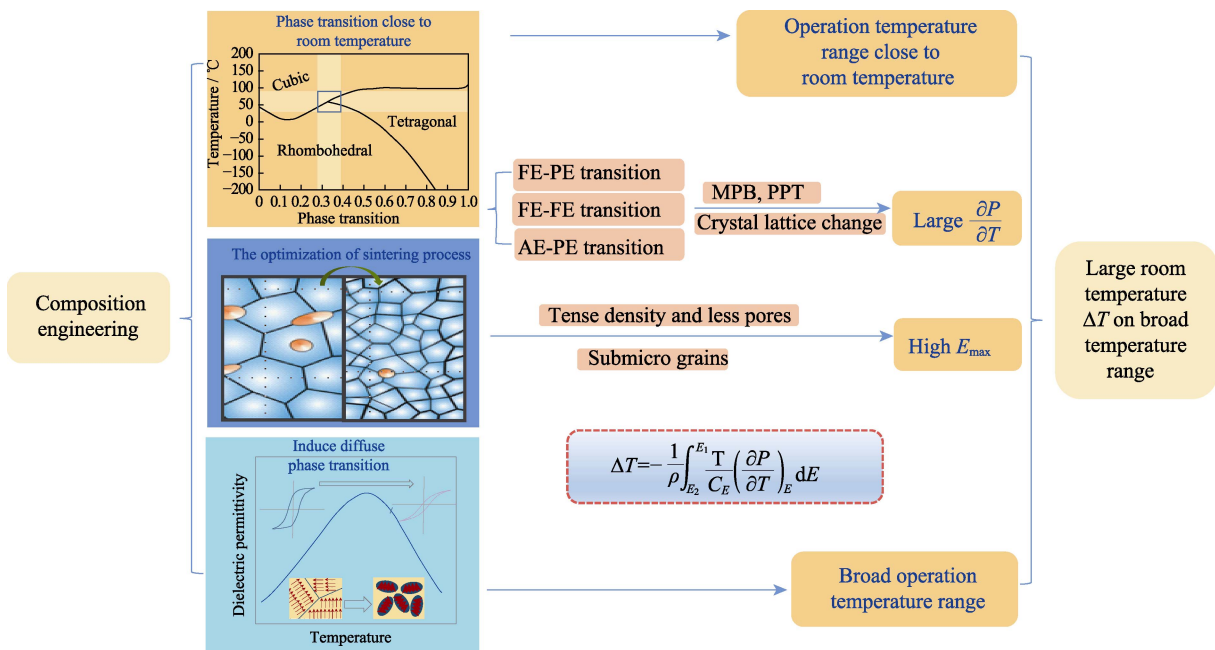


图 5 在室温附近具有大 ΔT 和宽温区的材料组分设计思路图

Fig. 5 Schematic diagram of composition design for achieving a large ΔT near room temperature and a wide using range
FE: ferroelectric; AE: antiferroelectric; PE: paraelectric

基于以上讨论, 通过相变提高热释电系数和优化陶瓷制备工艺获得高施加电场, 可以有效提升 ΔT 。因此, 若想获得在室温附近具有宽工作温区的大 ΔT 材料, 常常先引入其它元素或构建固溶体系, 通过其所占摩尔比调整相变温度, 使相变发生在室温范围; 同时, 由于弥散相变的形成, 材料的工作温区拓宽。然后通过控制烧结工艺, 调整晶粒尺寸, 提高陶瓷致密度和击穿场强, 最终在室温附近实现大 ΔT 和宽工作温区。图 5 概括了在室温附近具有大 ΔT 和宽工作温区的材料组分设计思路。

3 材料体系

3.1 BT 基陶瓷

BT 陶瓷是具有典型一级相变特征的铁电材料, 它具有高的介电常数和高于室温的居里温度^[84]。常温下, BT 为四方相结构, 在 400 K 左右, 会发生铁电-顺电相变, 由四方相转变为立方相。目前, BT 陶瓷、薄膜、厚膜等的电卡效应已有不少研究^[50,85-87]。就 BT 陶瓷而言, 为提高 BT 的 ΔT 值, Bai 等^[52]采用水热法制备纳米级原材料粉体, 再将制得的纳米粉体烧结成具有特殊微观结构的 BT 块体陶瓷。在其铁电-顺电相变温度附近能产生高达 1.4 K 的 ΔT , 而普通粉体制备的 BT 陶瓷在该温度的 ΔT 仅为 0.5 K。这种采用纳米粉体制备的 BT 块体陶瓷虽能产生较大的 ΔT , 但是并不能解决工作温区窄且偏离室温的问题。

为了解决 BT 陶瓷的这一问题, 大部分研究通过掺杂调节居里温度至室温附近并拓宽工作温区。BT 是典型的 ABO_3 型钙钛矿结构, 对其进行 A 位取代、B 位取代或 A/B 位同时取代, 如图 6 所示, 就可以使具有一级相变的铁电体转变为弛豫铁电体, 将 BT 块体陶瓷尖锐的介电峰转变成具有扩散相变特征的介电峰并向室温移动, 最终得到宽工作温区、室温附近的大 ΔT , 具有更高的实际应

用价值。

3.1.1 A 位取代 BT 基陶瓷

目前, BT 陶瓷 A 位取代的研究, 主要是将 BT 与 $SrTiO_3$ (ST) 固溶, 形成 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (BSxT) 陶瓷。ST 是一种具有高击穿强度的量子顺电体(Quantum paraelectrics)材料, 在 BT 中掺入 ST, 其介电峰值会受 ST 影响而有所降低。随着 Sr^{2+} 取代 Ba^{2+} 量的增加, BST 中的介电峰向低温移动, ΔT 的峰值也对应地向低温移动。

BT 的 A 位取代, 除在其中掺入 Sr 离子外, 另一种是在 BT 中掺入稀土离子, 这也会对陶瓷的居里温度和介电性能产生影响, 由此影响陶瓷的电卡性能。Han 等^[88]制备了 $Ba_{0.96}R_{0.04}TiO_3$ ($R=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er$) 陶瓷, 稀土离子的引入主要在于其离子半径与 Ba 离子半径的差异, 影响了 BT 原本对称性较高的晶体结构。引入不同稀土离子, 对 BT 陶瓷的居里温度有调控作用, 介电峰随稀土离子半径的增大向高温移动, 其居里温度同样向高温移动, 潜热也逐渐增大, 最终掺杂陶瓷 ΔT 的峰值也产生类似的偏移和弥散。

除上文所述掺杂材料的组分和元素种类对电卡性能产生影响外, 实验过程中陶瓷材料的处理方法对电卡效应的影响也十分明显。Bai 等^[89]在 BT 中掺入 Sr, 将 ΔT 峰值调至 343~353 K, 并将制备不同厚度的 BS0.2T 陶瓷。相同条件下, 不同厚度的 BST 陶瓷测得的最大 ΔT 也不同。当样品的厚度分别为 1.2、0.8、0.4 mm 时, 在 30 kV/cm 的电场下, 最大 ΔT 分别为 1.35、1.31 和 1.12 K, 也就是说, 陶瓷块体厚度越厚, ΔT 也越大。众所周知, 陶瓷样品厚度越小, 其内部缺陷越少, 击穿场强就越高, 能施加的电场也会增大, 当 1.2 和 0.8 mm 厚的陶瓷只能施加 30 kV/cm 的电场时, 0.4 mm 厚的同类陶瓷样品能施加 50 kV/cm 的电场, 使其最大 ΔT 达到 1.67 K。正亦如此, 大部分实验研究会将陶瓷块体处理得厚度更薄, 获得更大的 ΔT 。此外,

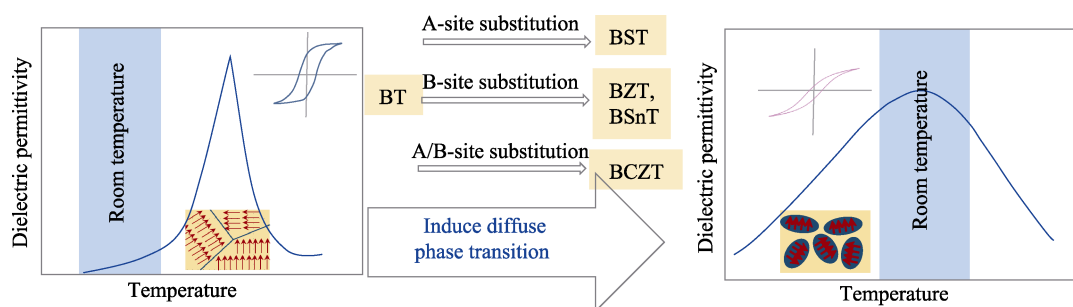


图 6 BT 基陶瓷组分设计思路图

Fig. 6 Schematic diagram of composition design of BT based ceramics

Liu 等^[83]通过改变烧结方法,将传统的固态烧结法(CS)和等离子烧结(SPS)制备的 BS0.3T 进行比较,得到的 CS-BST(CS法制备的BST陶瓷)晶粒尺寸超过 100 μm ,SPS-BST(SPS法制备的BST陶瓷)晶粒尺寸则骤降到 1 μm 左右,而电畴的尺寸也随之减小。晶粒尺寸和陶瓷微观结构的变化,造成最大的影响就是陶瓷击穿场强的变化,CS-BST 仅能施加 40 kV/cm 的电场,SPS-BST 却能施加 90 kV/cm 的电场,最大 ΔT 也对应地由 0.67 K 增至 1.85 K,增幅近两倍。

3.1.2 B 位取代 BT 基陶瓷

BT 基陶瓷作为一种被广泛研究的钙钛矿结构,上述 BST 是典型的 A 位取代 BT 基陶瓷,但更多的研究集中在 B 位取代的 BT 基陶瓷。如 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZ_xT)和 $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BSn_xT)就是常见的 B 位取代 BT 基陶瓷,在 BT 的 B 位引入 Zr^{4+} 或是 Sn^{4+} ,在通过组分变化达到调控居里温度和电卡工作温区的目标。 BZT 和 BSnT 都存在一个“不变临界点”(Invariant critical point, 缩写为 ICP),是立方、四方、斜方和正交四相共存点,丰富的相变使此处可能产生大 ΔT 。根据 BZT 和 BSnT 材料的相变图^[90-91],其 ICP 点对应的组分分别为 BZ0.15T 和 BSn0.105T ,目前大部分研究集中在此处。基于 BZT 和 BSnT 块体陶瓷电卡效应的已有研究分析^[92-97],在 BT 陶瓷中掺入 Sn^{4+} 或 Zr^{4+} 后,随掺杂元素的组分增加,材料的介电峰和最大 ΔT 向低温移动。虽同为 B 位取代的 BT 基陶瓷, BZT 块体陶瓷的 ΔT 和电卡强度($\Delta T/\Delta E$)明显优于 BSnT 块体陶瓷,其原因与掺杂元素的半径及其对晶格的影响有关。某些 BZT 块体陶瓷的施加场强能达到 100 kV/cm 以上,而 BZT 块体陶瓷优良的电卡性能,及与性能突出的 PZT 陶瓷类似的结构,使其成为无铅电卡块体陶瓷研究的热点。此外,不同研究者的制备工艺和测试方法也存在一定的差异,导致测得的 ΔT 值产生高达近 2 K 的差别。

大部分研究中, BZT 的施加电场仅为 30 kV/cm, Qian 等^[51]在制备 BZT 时,加入一定比例的玻璃,使其施加电场高达 145 kV/cm,通过直接法测得室温附近的 ΔT 为 4.5 K。添加一定比例的液相材料,不仅大大提高了 BZT 无铅陶瓷的电卡性能,也为进一步提高无铅陶瓷的击穿场强带来了新思路。此外, Hiroshi 等^[95]通过改变 BZT 的烧结温度,造成烧结温度相差 150 K 而晶粒尺寸产生接近 100 μm 的差异,并最终使 ΔT 相差 0.21 K。

除掺杂组分、施加电场、制备工艺影响陶瓷的性能,测试方法也使 ΔT 产生一定差异。Jian 等^[96]对 BZT 的 Zr^{4+} 含量分别为 5%、10%、15%、20%、

25%和 30%的陶瓷块体,采用直接法和间接法分别测量其 ΔT ,直接法测得 BZ0.05T 的 ΔT 在 386 K 时最大能达到 2.4 K,而同样材料间接法测量的 ΔT 最大仅为 1 K 左右。这些差异尽管为研究带来了疑问,但也为后期研究提供了方向,即直接法与间接法产生较大结果差异的原因是什么?能否将电卡测量的直接法和间接法结果进行统一等。

另一种 B 位取代 BT 基的 BSnT 陶瓷,其电卡效应研究相较于 BZT 陶瓷较少,最主要原因在于 BSnT 陶瓷能施加的电场多数仅为 20 kV/cm,尽管 Sn^{4+} 含量为 10.5%附近存在丰富相变,但低电场导致 ΔT 最大值仅为 0.62 K^[97]。若能提高击穿场强,施加更高电场获得更大的 ΔT ,则有望为 BSnT 陶瓷的电卡效应研究开辟出一条新的道路。

3.1.3 A/B 位取代 BT 基陶瓷

$(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (BCZT)陶瓷不是单一的 A、B 位取代 BT 基陶瓷,而是 A/B 位同时取代的块体陶瓷。 BCZT 陶瓷是将 BZT 和 BCT 固溶,使得材料的晶格参数随着 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 或是 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 的比例变化而变化,进而影响电场下的极化和 ΔT 。通过 BCZT 的相图^[98]分析,与 A、B 位取代不同的是,ICP 的四相共存点变为三相共存点,这一改变对 ΔT 影响不大,但是 BCZT 的 $\Delta T/\Delta E$ 相较其他材料更为优异,是一种低电场下极具潜力的无铅电卡陶瓷材料。这种 A/B 位同时取代的材料,组分变化多,除常见的 BCZT 外,较为复杂的材料体系还有 BST-xBCT 、 $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Sn})\text{O}_3$ (BCTS)和 BST-BCZT 等^[99-102]。

为了对比取代或掺杂后的效果,图 7 为不同取代种类 BT 基材料在 15~40 kV/cm 电场下的 ΔT 峰值。在电场相同或相近的情况下,改变材料的组分,不仅会改变 ΔT 峰值对应的温度,而且也会改变 ΔT 峰值的大小。将不同种类的 BT 基陶瓷进行对比研

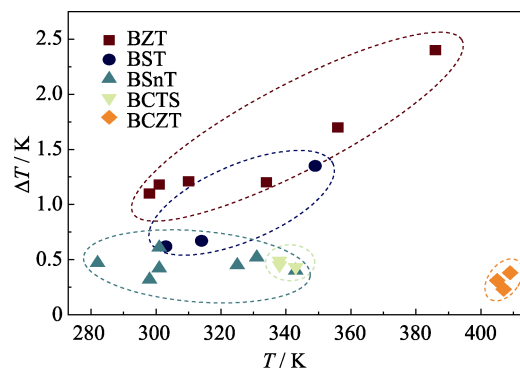


图 7 BT 基不同种类陶瓷在 15~40 kV/cm 电场下的 ΔT 与温度的关系^[50-52,63,65,67,89-98,101]

Fig. 7 The relationship between ΔT and temperature of different types BT based ceramics under 15~40 kV/cm^[50-52,63,65,67,89-98,101]

究(即图中不同颜色区域的范围), 通常若取代陶瓷结构的一种位置, ΔT 峰值和对应温度的调节范围较大。其中, A 位取代由于所在的结构位置和化合价, 导致可选择的取代材料较少, 相关研究较少。B 位取代能产生与 A 位取代类似的作用, 但可以有 Sn^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Zr^{4+} 和 Nb^{5+} 取代 Ti^{4+} 的位置, 相比 A 位取代更为丰富。B 位取代材料中最重要的是 BZT 陶瓷, 不仅调控的工作范围广, 且 ΔT 值也比其他 BT 基陶瓷大。若同时取代 BT 基陶瓷的两种位置, 只改变一种位置的摩尔比, 对材料的结构影响较小, 则 ΔT 峰值和对应温度的调节范围较小。

3.2 BNT 基陶瓷

BNT 是一种 A 位复合的钙钛矿结构, A 位由 Bi^{3+} 和 Na^{+} 共同占据, 由于其剩余极化 P_r 高达 $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 因此, 在无铅陶瓷中受到关注。BNT 在室温下为三方相, 其居里温度为 593 K, 超过 793 K 为立方相, 但在 573~673 K 之间, 存在一个相变, 研究表明这三方相和四方相共存的一个区域^[103]。BNT 陶瓷较为丰富的相变, 是大电卡效应存在的原因之一。

对 BNT 陶瓷来说, 通过掺杂形成固溶体, 可以降低去极化温度, 以此获得更接近室温的大电卡效应。除这一方法外, 更多的是掺杂形成 MPB, 利用丰富相变处能级降低、熵增大, 达到增大 ΔT 的目的。如 $(1-x)(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}, \text{K})\text{TiO}_3[(1-x)\text{BNT}-x\text{BKT}]$ 会在 x 为 0.16~0.2 之间形成 MPB^[74], Fan 等^[104] 在 BNT-0.2BKT (BNKT) 中掺入 Nb 和 Ta 来降低其相变温度。在 50 kV/cm 的电场下, $\{[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{1/2}]_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\}(\text{Ti}_{0.975}\text{Nb}_{0.025})\text{O}_3(\text{BNKT}-2.5\text{Nb})$ 和 $[\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{1/2}](\text{Ti}_{0.985}\text{Ta}_{0.015})\text{O}_3(\text{BNKT}-1.5\text{Ta})$ 分别得到 ΔT 为 1.85 和 0.85 K, 其中 BNKT-2.5Nb 的峰值就在室温附近, 究其原因, 是通过固溶改性使其在室温附近发生 P4bm-R3c 相变, 并产生极性纳米微区形成弛豫铁电体。此外, 除常见的温度、组分、电场调控材料的相变, 对铁电材料施加外力, 也会影响其相变^[105-106]。Chauhan 等^[106] 制备了 BNT-0.06BT 陶瓷, 相同温度下施加不同大小的压力。其压力变化下产生的电滞回线变化与温度产生的效果相似, 即在压力变化下, 电场诱导发生相变。在 30 kV/cm 的电场下, BNT-0.06BT 陶瓷得到 ΔT 近 -1.2 K, 若同时对材料施加 2 MPa 的力, 则会使其 ΔT 增至 -3 K。持续增大施加的力, 并不会使 ΔT 也继续增加, 相反会使 ΔT 减小。这些研究表明, 温度、组分、电场和力等因素对 ΔT 的调控并不是线性的, 而是会在一定范围内产生最优值。

值得注意的是, BNT 基陶瓷中的 ΔT 可能为负值, 也就是所谓的负电卡效应。负电卡效应的出现, 并未

有统一的定论, 一种说法是与去极化温度有关^[107-108]; 另一种说法是反铁电体中零电场下, 相邻偶极子反平行排列, 随着电场一定范围的增大, 偶极子的偏移导致熵增大, 由此产生负电卡效应^[46]。而负电卡效应的制冷过程与正电卡效应相反, 施加电场时, 温度降低, 与需要降温物体相连吸收热量, 移除电场时, 电卡材料会温度升高, 然后与负载相连, 转移电卡材料的热量。由于计算出来的 ΔT 为负值, 因此称作负电卡效应。BNT 基陶瓷中不仅存在负电卡效应, 还有正负电卡共存的现象。如 Cao 等^[108] 制备的 BNT-ST 陶瓷, 通过固溶 ST, 使得高于室温的 BNT 去极化温度降低, 低至室温附近。制得的 BNT-0.25ST 在 50 kV/cm 电场下, 获得的最大 ΔT 为 1.64 K, BNT-0.1ST 和 BNT-0.3ST 两个组分则出现了正负电卡共存现象, 其值不大但目前尚不清楚出现的原因。同一电卡材料正负电卡共同制冷时, 电场与温度的变化, 最大的差异是两种方式在施加电场方向上不同。正负电卡效应共存时, 可以同时利用两种效应进行制冷, 先采用正电卡效应制冷, 再通过调整电场方向采用负电卡效应连续制冷, 如此, ΔT 为正负电卡的峰值绝对差, 其效率得到很大的提高^[109]。

根据 BNT 基陶瓷目前的研究分析^[110-117], 在 BNT 陶瓷中进行掺杂后, 对 ΔT 和 $\Delta T/\Delta E$ 均有积极影响, 且较易使相变发生在室温附近。与在 BZT 中掺入玻璃改善电卡性能不同的是, 在 BNT 陶瓷中掺入一定量的 La_2O_3 后^[118], 其击穿场强并未得到提升, 但 $\Delta T/\Delta E$ 有显著改善。另一方面, BNT 基陶瓷材料最大的优势在于其可能存在较大的负 ΔT 和正负电卡共存现象, 若通过固溶改性将其最大电卡效应调节至室温附近, 这一优势将大大提高电卡制冷的效率, 因此, 是一种潜在应用价值高的块体陶瓷材料。然而, BNT 中正负电卡效应共存的问题, 其内部机制并没有研究清楚, 仍需继续探索。

3.3 KNN 基陶瓷

KNN 基陶瓷因优异的压电效应受到研究者的关注, 其电卡效应的研究近几年才开始兴起。相较于研究较成熟的 BT 和 BNT 基块体陶瓷, KNN 基块体陶瓷既有更多的未知, 也存在更多的可能, 其最大的优势在于丰富的相变和亚微米晶粒。正如第二部分电卡材料设计思路所言, 块体陶瓷的击穿场强与材料的晶粒尺寸、致密度、孔隙率等有很大关系。在保证材料质量的情况下, 可以采用较小晶粒尺寸, 以此获得较少缺陷的陶瓷来提高击穿场强。研究表明, 陶瓷的击穿场强 (E_b) 和晶粒尺寸之间的实验关系如下^[119]:

$$E_b \propto 1/G \quad (3)$$

式中, G 代表陶瓷的晶粒尺寸, 因而, 可知晶粒尺寸越小, 陶瓷击穿场强越大。前期部分材料的实验研究也证明^[120], 晶粒尺寸越小, 其击穿场强越大。材料的致密度对击穿场强也有很大影响, 致密度增加和空隙减少, 越有可能获得高击穿场强。因此, 要获得具有大电卡的块体陶瓷, 可以使晶粒尺寸减小到亚微米级, 并通过改善工艺得到致密度高、孔隙率低的陶瓷样品, 以此增加陶瓷的击穿场强。

2013 年, Rožič 等^[121]对制备的 KNN-0.15ST 块体陶瓷样品采用直接法进行测试, 这是对 KNN 基陶瓷电卡效应的首次研究。测得 80 kV/cm 电场下的电卡性能, 在温度为 360 K 时, 获得了最大 ΔT 为 0.5 K。随后, Koruza 等^[122]再次对 KNN-0.15ST 进行测量, 仍采用直接法, 但由于高温和高电场产生的焦耳热影响电卡效应的测量结果, 在高电场时, 测量的温区有所减小。在 100 kV/cm 的电场下, 测量了 300~380 K 温度范围内的 ΔT , 获得最大 ΔT 为 0.8 K。最重要的是, 在整个测量温区范围内, 没有出现尖锐的峰值, ΔT 相差不大。此研究表明, KNN-0.15ST 块体陶瓷拥有宽温区的较大 ΔT 。KNN-0.15ST 与 BT 和 BNT 基块体陶瓷相比, $\Delta T/\Delta E$ 无明显变化, 但具有小晶粒带来的高击穿场强的优势, 在 159 kV/cm 电场和 340 K 的温度下, 能获得 1.9 K 的 ΔT 。这样的结果与部分含铅材料相当, 同时, 也验证通过小晶粒获得高击穿场强是提高 ΔT 的有效方法。另一方面, KNN-ST 块体陶瓷在高电场下 ΔT 随温度变化的曲线中, 并没有出现与介电峰对应的峰值, 这一现象也出现在其他研究^[51,121]中, 但对此暂时还未有相关解释, 可进行后续研究。此外, Gupta 等^[123]制备的 KNN-0.1ST 纳米陶瓷也发现了正负电卡效应, 在 40 kV/cm 的电场下, 分别在 276 和 330 K 的温度下, 得到了 ΔT 峰值为 -0.85 和 0.43 K, 与 KNN-0.15ST 陶瓷相比, 其陶瓷晶粒尺寸更小, $\Delta T/\Delta E$ 更高。目前, 除 KNN-ST 外, 尽管 KNN 基陶瓷电卡效应的研究不多^[124-126], 但其亚微米级甚至纳米级陶瓷晶粒的特点, 与改善制备工艺获得的高质量陶瓷块体相匹配, 可使其击穿强度高出其他无铅块体陶瓷许多。由此进行电卡效应研究时, KNN 基块体陶瓷可得到高电场下的大 ΔT , 并通过固溶后形成弛豫铁电体, 拓宽工作温区并调整工作范围。正负电卡共存的现象, 也将提高 KNN 基材料的实际应用价值, 使 KNN 基陶瓷成为一种十分有前景的无铅块体陶瓷电卡材料。

3.4 其他无铅块体陶瓷

目前, BT、BNT、KNN 基无铅块体陶瓷已经取得一定突破, 但电卡效应的探索不仅仅限于这三种

常规的无铅块体陶瓷。Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃(BKT)与 BNT 陶瓷同属于钙钛矿型铋基铁电陶瓷, 两种材料虽仅有 K⁺与 Na⁺离子半径的差别, 但与 BNT 陶瓷相比较, BKT 陶瓷电卡效应的研究相对较少。Li 等^[127]在 BKT 中固溶 La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃(LMT), 当 BKT 摩尔比为 90% 左右时, 可以产生相变将 ΔT 提高至 1.2 K, 同时能增加 BKT 的弛豫特性, 使其具有更好的温度稳定性。

NaNbO₃(NN)作为反铁电陶瓷, 通过固溶其他材料形成 MPB, 也可在相变附近明显提高电卡效应。Tao 等^[128]在 NN 中固溶 BT 和 CaZrO₃, 当 BaTiO₃ 的摩尔比为 4%, CaZrO₃ 的摩尔比为 10% 时, 可形成 MPB 获得具有明显提升的宽工作温区电卡效应。近期, 本课题组^[129]在 NN 中固溶 BT 制备出 NN-BT 陶瓷, 是可施加 90 kV/cm 电场, 晶粒尺寸为 1 μm 左右的致密陶瓷。其中, 0.78NN-0.22BT 陶瓷更是在测量范围(300~380 K)内 ΔT (0.7 K)基本不变, 具有很强的温度稳定性。与其他代表性的无铅块体陶瓷比较, 不论是在 ΔT , 还是温度稳定性上均显示了较大的优势。值得注意的是, 这一研究将低电场下的直接法与间接法测试结果进行比较, 两种方法 ΔT 的大小与趋势具有很好的统一性, 其结果具有较强的可靠性。

除了钙钛矿结构外, 目前的电卡效应研究中, 陆续出现了部分铋层状结构材料。如 Axelsson 等^[130]基于 SrBi₂(Nb_{0.2}Ta_{0.8})₂O₉ 陶瓷研究了其电卡效应, 通过在其中掺入 Pr³⁺形成 SrBi_{1.85}Pr_{0.15}(Nb_{0.2}Ta_{0.8})₂O₉, 降低最大介电常数对应的温度, 并使其成为弛豫铁电体。采用 DSC 直接法测量 ΔT 时, 整个测量区间呈向上趋势, 而通过麦克斯韦方程计算的结果, 却与直接法的测量结果有很大不同。文章中分析测试与计算存在巨大差异的原因, 是由于现今使用的计算方法并不适用于特殊的铋层状结构材料。目前, 关于这种结构材料的研究较少, 作为一种结构与计算方法均不同于传统钙钛矿材料的铋层状材料, 继续相关研究是必要且艰巨的工作。

4 总结与展望

目前, 寻找具有大 ΔT 或高 $\Delta T/\Delta E$ 的无铅块体陶瓷, 仍是电卡效应研究的难点, 经过近些年的努力, 无铅块体陶瓷电卡效应的研究发展十分迅猛。除 ΔT 的突破外, 还有击穿场强的提高和制备方法的改进, 为了进一步突破目前无铅电卡陶瓷的难点, 为后期研究提供新思路, 我们对三种无铅块体陶瓷的 ΔT 和温度(图 8(a))、 ΔT 和电场(图 8(b))、 $\Delta T/\Delta E$ 和温度(图 8(c))、 $\Delta T/\Delta E$ 和电场(图 8(d))的关系进行分析, 并尝试总结其存在的规律。

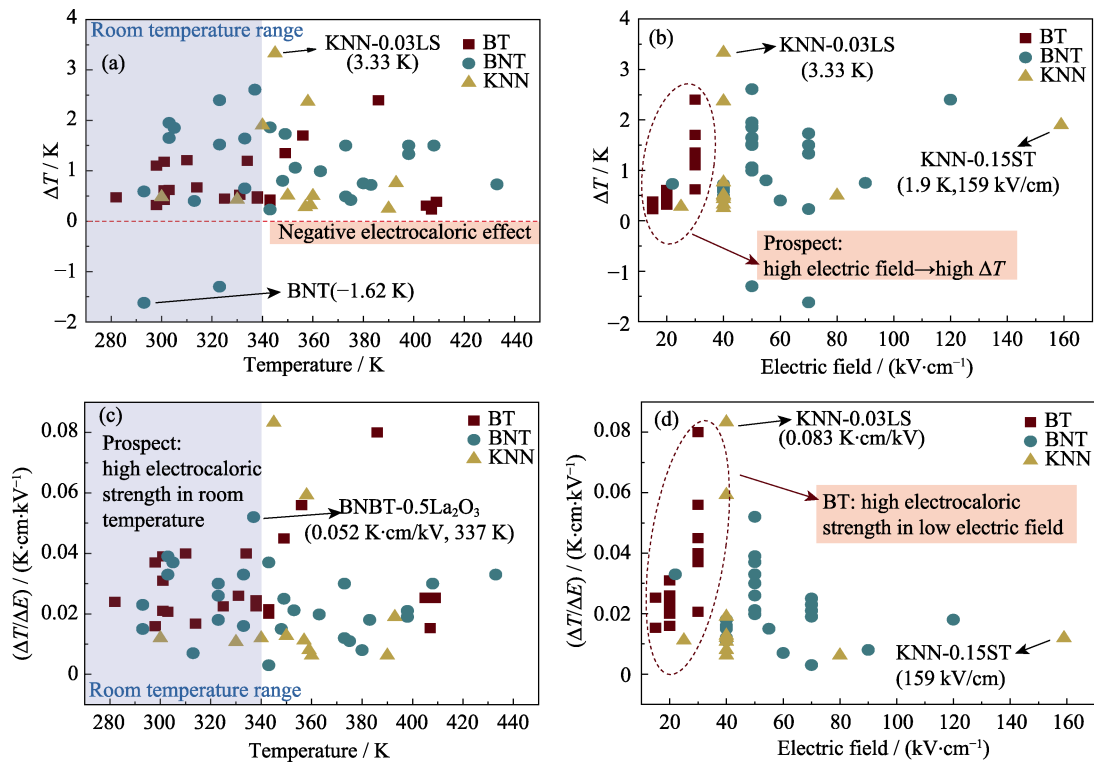


图 8 BT、BNT、KNN 基无铅块体陶瓷的电卡性能比较^[50-52,63-65,67,74, 89-98,101,107,108,110-118,121-126]

Fig. 8 The EC properties of BT, BNT and KNN based lead-free bulk ceramics^[50-52,63-65,67,74, 89-98,101,107,108,110-118,121-126]

(a) ΔT and temperature; (b) ΔT and electric field; (c) $\Delta T/\Delta E$ and temperature; (d) $\Delta T/\Delta E$ and electric field

从图 8 可知, BT 基块体陶瓷最大的优势是低电场下具有较大 ΔT 和高 $\Delta T/\Delta E$, 且电卡效应较多在室温附近。其劣势则是施加电场较小, 导致最终的 ΔT 小。若能提高击穿场强, 其 ΔT 将会明显增大。BNT 基陶瓷的施加电场较 BT 基陶瓷更高, 但 ΔT 并没有明显提升, 反而是负电卡效应的出现, 可能提高制冷效率。KNN-0.03LS 陶瓷产生了最大的 ΔT 和最高的 $\Delta T/\Delta E$, 而 KNN-0.15ST 陶瓷产生了最大的施加场强, 其原因在于 KNN 基陶瓷在亚微米晶粒的作用下, 获得较高的击穿场强。在室温附近, BNBT-0.5La₂O₃ 陶瓷产生了最高的 $\Delta T/\Delta E$, 但综合图中所有数据来看, 室温附近的 $\Delta T/\Delta E$ 并不够高, 存在较大的提升空间。

铁电材料电卡性能的不断提 高, 不仅将推动电卡制冷的实际应用, 也将对铁电材料的相关性能提出更多要求, 如相关的力学性能和抗疲劳性能等。但目前来说, 最主要存在两个问题, 一是许多材料的 ΔT 最大值不在室温处, 二是 ΔT 值的增加和工作温区的拓宽存在矛盾。解决这些问题, 可以从三方面来考虑。首先, 选择一级相变温度在室温附近的材料, 使最大 ΔT 对应室温; 另一方面, 通过平衡原则进行固溶, 适量降低 ΔT 最大值来拓宽工作温区; 此外, 通过提高块体陶瓷的击穿场强, 来获得大 ΔT 。由此, 未来的研究预计主要围绕三个方面。一是拓展新

体系, 获得具有综合优异电卡性能的陶瓷材料; 二是在目前研究的基础上, 找到提升击穿场强的办法, 获得较大的 ΔT ; 三是加强电卡制冷器件的研究, 推进电卡制冷的实际应用。

参考文献:

- [1] SHI J Y, HAN D L, LI Z C, *et al.* Electrocaloric cooling materials and devices for zero-global-warming-potential, high-efficiency refrigeration. *Joule*, 2019, **3**: 1–26.
- [2] SUCHANECK G, GERLACH G. Lead-free relaxor ferroelectrics for electrocaloric cooling. *Materials Today: Proceedings*, 2016, **3**(2): 622–631.
- [3] CORREIA T, ZHANG Q. *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*. Berlin: Springer, 2014: 1–3.
- [4] DU G, LIANG R H, LI T, *et al.* Recent progress on defect dipoles characteristics in piezoelectric materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(2): 123–130.
- [5] MISCHENKO A S, ZHANG Q, SCOTT J F, *et al.* Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃. *Science*, 2006, **311**(5765): 1270–1271.
- [6] ZHANG G Z, ZHANG X S, YANG T N, *et al.* Colossal room-temperature electrocaloric effect in ferroelectric polymer nanocomposites using nanostructured barium strontium titanates. *ACS Nano*, 2015, **9**(7): 7164–7174.
- [7] ZHANG G Z, LI Q, GU H M, *et al.* Ferroelectric polymer nanocomposites for room temperature electrocaloric refrigeration. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(8): 1450–1454.
- [8] WANG D, CHEN X, YUAN G L, *et al.* Toward artificial intelligent self-cooling electronic skins: large electrocaloric effect in

- all-inorganic flexible thin films at room temperature. *J. Materiom-ics*, 2019, **5**(1): 66–72.
- [9] DARBANIYAN F, DAYAL K, LIU L P, *et al.* Designing soft pyroelectric and electrocaloric materials using electrets. *Soft Matter.*, 2019, **15**(2): 262–277.
- [10] LI Q, ZHANG G Z, ZHAN X S, *et al.* Relaxor ferroelectric-based electrocaloric polymer nanocomposites with a broad operating temperature range and high cooling energy. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(13): 2236–2241.
- [11] KLEIN L, APARICIO M, JITIANU A. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications. 2nd ed. Springer: Switzerland, 2018: 667–693.
- [12] BAI Y, WEI D, QIAO L J. Control multiple electrocaloric effect peak in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ by phase composition and crystal orientation. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**(19): 192904–1–4.
- [13] YE H J, QIAN X S, JEONG D Y, *et al.* Giant electrocaloric effect in $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thick film. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**(15): 152908–1–4.
- [14] LI F, CHEN G R, LIU X, *et al.* Type-I pseudo-first-order phase transition induced electrocaloric effect in lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **110**(18): 182904–1–5.
- [15] VALANT M, AXELSSON A K, LE GOUILL F, *et al.* Electrocaloric temperature change constrained by the dielectric strength. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **136**(2/3): 277–280.
- [16] NEESE B, CHU B J, LU S G, *et al.* Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature. *Science*, 2008, **321**(5890): 821–823.
- [17] ZHANG G Z, WENG L X, HU Z Y, *et al.* Nanoconfinement-induced giant electrocaloric effect in ferroelectric polymer nanowire array integrated with aluminum oxide membrane to exhibit record cooling power density. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(8): 1806642–1–8.
- [18] ZHUO F P, LI Q, GAO J H, *et al.* Coexistence of multiple positive and negative electrocaloric responses in $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108**(8): 082904–1–5.
- [19] KUTNJAK Z, ROŽIČ B, PIRC R. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering (John Wiley & Sons), 2015: 1–19.
- [20] LIU Y, SCOTT J F, DKHIL B. Direct and indirect measurements on electrocaloric effect: recent developments and perspectives. *Appl. Phys. Rev.*, 2016, **3**(3): 031102–1–18.
- [21] LI X Y, LU S G, CHEN X Z, *et al.* Pyroelectric and electrocaloric materials. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**: 23–37.
- [22] VALANT M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, **57**(6): 980–1009.
- [23] LIU Y, SCOTT J F, DKHIL B. Some strategies for improving calorific responses with ferroelectrics. *APL Mater.*, 2016, **4**(6): 064109–1–9.
- [24] SINYAVSKY Y V, BRODYANSKY V M. Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body. *Ferroelectrics*, 1992, **131**(1): 321–325.
- [25] CAZORLA C. In the search of new electrocaloric materials: fast ion conductors. *Results Phys.*, 2015, **5**: 262–263.
- [26] SCOTT J F. Electrocaloric materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2011, **41**: 229–240.
- [27] FÄHLER S, RÖBLER U K, KASTNER O, *et al.* Caloric effects in ferroic materials: new concepts for cooling. *Adv. Eng. Mater.*, 2012, **14**(1/2): 10–19.
- [28] MANOSA L, PLANES A, ACET M. Advanced materials for solid-state refrigeration. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(16): 4925–4936.
- [29] LU S G, TANG X G, WU S H, *et al.* Large electrocaloric effect in ferroelectric materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(1): 6–12.
- [30] ALPAY S P, MANTESE J, TROLIER-MCKINSTRY S, *et al.* Next-generation electrocaloric and pyroelectric materials for solid-state electrothermal energy interconversion. *MRS Bull.*, 2014, **39**(12): 1099–1111.
- [31] MOYA X, KAR-NARAYAN S, MATHUR N D. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nat. Mater.*, 2014, **13**: 439–450.
- [32] BAI Y, LI J T, QIN S Q, *et al.* Ferroelectric ceramics for high-efficient solid-state refrigeration. *Advanced Ceramics*, 2018, **39**(6): 369–389.
- [33] THOMSON W, KELVIN L. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter. *Phil. Mag.*, 1878, **5**(28): 4–27.
- [34] KOBOKO P, KURTSCHEV J. Dielektrische eigenschaften der seignettesalzkristalle. *Z. Phys.*, 1930, **66**(3/4): 192–205.
- [35] HAUTZENLAUB J F. Electrocaloric and Dielectric Behavior of Potassium Dihydrogen Phosphate. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology Doctoral Dissertation, 1943.
- [36] RADEBAUGH R, LAWLESS W N, SIEGWARTH J D, *et al.* Feasibility of electrocaloric refrigeration for the 4–15 K temperature range. *Cryogenics*, 1979, **19**(4): 187–208.
- [37] KIMURA T, NEWNHAM R E, CROSS L E. Shape-memory effect in PLZT ferroelectric ceramics. *Phase Transit.*, 1981, **2**(2): 113–130.
- [38] BIRKS E, SHEBANOV L, STERNBERG A. Electrocaloric effect in PLZT ceramics. *Ferroelectrics*, 1986, **69**(1): 125–129.
- [39] LAWLESS W N. Specific heat and electrocaloric properties of KTaO_3 at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 1977, **16**(1): 433–439.
- [40] SINYAVSKY Y V, PASHKOV N D, GOROVY Y M, *et al.* The optical ferroelectric ceramic as working body for electrocaloric refrigeration. *Ferroelectrics*, 1989, **90**(1): 213–217.
- [41] XIAO D Q, YANG B, PENG S Q, *et al.* Analyses and syntheses of ferroelectric refrigeration ceramics. *Ferroelectrics*, 1997, **195**(1): 93–96.
- [42] ZHAO Y, HAO X H, ZHANG Q. A giant electrocaloric effect of $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.18}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$ antiferroelectric thick film at room temperature near room temperature. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**: 1694–1699.
- [43] ROŽIČ B, MALIČ B, URŠIČ H, *et al.* Direct measurements of the electrocaloric effect in bulk $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) ceramics. *Ferroelectrics*, 2011, **421**(1): 103–107.
- [44] HAN L Y, GUO S B, YAN S G, *et al.* Electrocaloric effect in $\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.7-x}\text{TiO}_3$ ceramics near room temperature. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(9): 1011–1014.
- [45] PERÁNTIE J, TAILOR H N, HAGBERG J, *et al.* Electrocaloric properties in relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ system. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**(17): 174105–1–6.
- [46] GENG W P, LIU Y, MENG X J. Giant negative electrocaloric effect in antiferroelectric La-doped $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ thin films near room temperature. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(20): 3164–1–5.
- [47] BAI Y, ZHENG G P, DING K, *et al.* The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for BaTiO_3 thick film. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**(9): 094103–1–3.
- [48] JIANG X J, LUO L H, WANG B Y, *et al.* Electrocaloric effect based on the depolarization transition in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{KNbO}_3$ lead-free ceramics. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(2): 2627–2634.
- [49] KUMAR S, SINGH S. Study of electrocaloric effect in lead-free $0.9\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.1\text{CaZrO}_3$ solid solution ceramics. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, **30**(14): 12924–12928.
- [50] NOVAK N, PIRC R, KUTNJAK Z. Effect of electric field on ferroelectric phase transition in BaTiO_3 ferroelectric. *Ferroelectrics*, 2014, **469**(1): 61–66.
- [51] QIAN X S, YE H J, ZHANG Y T, *et al.* Giant electrocaloric response over a broad temperature range in modified BaTiO_3 ceram-

- ics. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24(9)**: 1300–1305.
- [52] BAI Y, HAN X, ZHENG X C, *et al.* Both high reliability and giant electrocaloric strength in BaTiO₃ ceramics. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 2895–1–5.
- [53] BAI Y, ZHENG G P, SHI S Q. Abnormal electrocaloric effect of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ lead-free ferroelectric ceramics above room temperature. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46(11)**: 1866–1869.
- [54] PLAZNIK U, KITANOVSKI A, ROŽIČ B, *et al.* Bulk relaxor ferroelectric ceramics as a working body for an electrocaloric cooling device. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106(4)**: 043903–1–4.
- [55] CHUKKA R, VANDRANGI S, SHANNIGRAHI S, *et al.* An electrocaloric device demonstrator for solid-state cooling. *EPL-Europhys. Lett.*, 2013, **103**: 47011–1–4.
- [56] ZHANG T, QIAN X S, GU H M, *et al.* An electrocaloric refrigerator with direct solid to solid regeneration. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **110(24)**: 243503–1–4.
- [57] BLUMENTHAL P, RAATZ A. Design methodology for electrocaloric cooling systems. *Energy Technol.*, 2018, **6(8)**: 1560–1566.
- [58] MOYA X, DEFAY E, MATHUR N D, *et al.* Electrocaloric effects in multilayer capacitors for cooling applications. *MRS Bulletin*, 2018, **43(4)**: 291–294.
- [59] MA R J, ZHANG Z Y, TONG K, *et al.* Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. *Science*, 2017, **357(6356)**: 1130–1134.
- [60] Li X Y. Electrocaloric Effect in Relaxor Ferroelectric Materials. Pennsylvania: The Pennsylvania State University Doctoral Dissertation, 2013.
- [61] ROŽIČ B, MALIČ B, URŠIČ H, *et al.* Direct measurements of the giant electrocaloric effect in soft and solid ferroelectric materials. *Ferroelectrics*, 2010, **405(1)**: 26–31.
- [62] SANLIALP M, MOLIN C, SHVARTSMAN V V, *et al.* Modified differential scanning calorimeter for direct electrocaloric measurements. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics*, 2016, **63(10)**: 1690–1696.
- [63] QI S, ZHANG G H, DUAN L H, *et al.* Electrocaloric effect in Pb-free Sr-doped BaTi_{0.9}Sn_{0.1}O₃ ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 2017, **91**: 31–35.
- [64] LI J T, BAI Y, QIN S Q, *et al.* Direct and indirect characterization of electrocaloric effect in (Na, K)NbO₃ based lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **109(16)**: 162902–1–4.
- [65] ZHOU Y Z, LIN Q R, LIU W F, *et al.* Compositional dependence of electrocaloric effect in lead-free (1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics. *RSC Adv.*, 2016, **6(17)**: 14084–14089.
- [66] ROSE M C, COHEN R E. Giant electrocaloric effect around T_C. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109(18)**: 187604–1–5.
- [67] ZHAO L, KE X Q, ZHOU Z J, *et al.* Large electrocaloric effect over a wide temperature range in BaTiO₃-modified lead-free ceramics. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**: 1353–1358.
- [68] NIE X, YAN S G, CHEN X F, *et al.* Correlation between electrocaloric response and polarization behavior: slim-like and square-like hysteresis loop. *Phys. Status Solidi A*, 2018, **215(13)**: 1700971–1–7.
- [69] 张良莹, 姚熹. 电介质物理. 西安: 西安交通大学, 2008: 432–480.
- [70] 王国梅, 万发荣. 材料物理. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 179–192.
- [71] 殷之文. 电介质物理学. 北京: 科学出版社, 2003: 473–483.
- [72] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 2018: 68–148.
- [73] KARAKI T, KATAYAMA T, YOSHIDA K, *et al.* Morphotropic phase boundary slope of (K, Na, Li)NbO₃-BaZrO₃ binary system adjusted using third component (Bi, Na)TiO₃ additive. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2013, **52(9S1)**: 09KD11–1–4.
- [74] SASAKI A, CHIBA T, MAMIYA Y, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ systems. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38(9)**: 5564–5567.
- [75] CHUKKA R, CHEAH J W, CHEN Z H, *et al.* Enhanced cooling capacities of ferroelectric materials at morphotropic phase boundaries. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98(24)**: 242902–1–3.
- [76] ZHANG T D, LI W L, CAO W P, *et al.* Giant electrocaloric effect in PZT bilayer thin films by utilizing the electric field engineering. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **108(16)**: 162902–1–5.
- [77] YAO F Z, YU Q, WANG K, *et al.* Ferroelectric domain morphology and temperature-dependent piezoelectricity of (K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb)O₃ lead-free piezoceramics. *RSC Adv.*, 2014, **4**: 20062–20068.
- [78] GOTTSCHALL T, BENKE D, FRIES M, *et al.* A matter of size and stress: understanding the first-order transition in materials for solid-state refrigeration. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27(32)**: 1606735–1–6.
- [79] WANG D W, HUSSAIN F, KHESRO A, *et al.* Composition and temperature dependence of structure and piezoelectricity in (1-x)(K_{1-x}Na_x)NbO₃-x(Bi_{1/2}Na_{1/2})ZrO₃ lead-free ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**: 627–637.
- [80] SRIKANTH K S, SINGH V P, VAISH R. Enhanced pyroelectric figure of merits of porous BaSn_{0.05}Ti_{0.95}O₃ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37(13)**: 3943–3950.
- [81] KIM H K, SHI F G. Thickness dependent dielectric strength of a low-permittivity dielectric film. *IEEE Trans. Electr. Ins.*, 2001, **8(2)**: 248–252.
- [82] CHEN G, ZHAO J W, LI S T, *et al.* Origin of thickness dependent dc electrical breakdown in dielectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100(22)**: 222904–1–4.
- [83] LIU X Q, CHEN T T, FU M S, *et al.* Electrocaloric effects in spark plasma sintered Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-based ceramics: effects of domain sizes and phase constitution. *Ceram. Int.*, 2014, **40(7)**: 11269–11276.
- [84] 内野研二. 铁电器件, 2版. 西安: 西安交通大学出版社, 2017: 15–17.
- [85] MARATHE M, GRÜNEBOHM A, NISHIMATSU T, *et al.* First-principles-based calculation of the electrocaloric effect in BaTiO₃: a comparison of direct and indirect methods. *Phys. Rev. B*, 2016, **93**: 054110–1–10.
- [86] NOVAK N, PIRC R, KUTNJAK Z. Impact of critical point on piezoelectric and electrocaloric response in barium titanate. *Phys. Rev. B*, 2013, **87**: 104102–1–5.
- [87] NISHIMATSU T, BARR J A, BECKMAN S P. Direct molecular dynamics simulation of electrocaloric effect BaTiO₃. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2013, **82(11)**: 114605–1–5.
- [88] HAN F, BAI Y, QIAO L J, *et al.* A systematic modification of the large electrocaloric effect within a broad temperature range in rare-earth doped BaTiO₃ ceramics. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4(9)**: 1842–1849.
- [89] BAI Y, HAN F, XIE S, *et al.* Thickness dependence of electrocaloric effect in high-temperature sintered Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2018, **736**: 57–61.
- [90] YU Z, ANG C, GUO R, *et al.* Piezoelectric and strain properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92(3)**: 1489–1493.
- [91] YAO Y G, ZHOU C, LYU D C, *et al.* Large piezoelectricity and dielectric permittivity in BaTiO₃-xBaSnO₃ system: the role of phase coexisting. *Europhysics Letters*, 2012, **98(2)**: 27008–1–6.
- [92] WEYLAND F, EISELE T, STEINER S, *et al.* Long term stability of electrocaloric response in barium zirconate titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **38(2)**: 551–556.
- [93] ZHANG X, WU L, GAO S, *et al.* Large electrocaloric effect in Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ ceramics over a broad temperature region. *AIP Adv.*, 2015, **5**: 047134–1–7.
- [94] SANLIALP M, LUO Z D, SHVARTSMAN V V, *et al.* Direct measurement of electrocaloric effect in lead-free Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃

- ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **111**(17): 173903–1–5.
- [95] HIROSHI M. Temperature dependences of the electromechanical and electrocaloric properties of Ba(Zr, Ti)O₃ and (Ba, Sr)TiO₃ ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, **56**: 10PC05–1–8.
- [96] JIAN X D, LU B, LI D D, *et al.* Direct measurement of large electrocaloric effect in Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(5): 4801–4807.
- [97] LUO Z D, ZHANG D W, YANG L, *et al.* Enhanced electrocaloric effect in lead-free BaTi_{1-x}Sn_xO₃ ceramics near room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**(10): 102904–1–5.
- [98] LIU W F, REN X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**(25): 257602–1–4.
- [99] XU Z P, QIANG H, CHEN Y, *et al.* Room-temperature electrocaloric effect in (1-x)Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO_{3-x}Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ ceramics under moderate electric field. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, **29**(9): 7227–7232.
- [100] TSAI C C, CHAO W H, CHU S Y, *et al.* Enhanced temperature stability and quality factor with Hf substitution for Sn and MnO₂ doping of (Ba_{0.97}Ca_{0.03})(Ti_{0.96}Sn_{0.04})O₃ lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature. *AIP Advances*, 2016, **6**(12): 125024–1–16.
- [101] NIE X, YAN S, GUO S, *et al.* The influence of phase transition on electrocaloric effect in lead-free (Ba_{0.9}Ca_{0.1})(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**(11): 5202–5210.
- [102] PATEL S, VAISH R. Effect of sintering temperature and dwell time on electrocaloric properties of Ba_{0.85}Ca_{0.075}Sr_{0.075}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ ceramics. *Phase Transit.*, 2017, **90**(5): 465–474.
- [103] HAO J G, XU Z J, CHU R Q, *et al.* Fatigue-resistant, temperature-insensitive strain behavior and strong red photoluminescence in Pr-modified 0.92(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.08(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Ti_{0.92}Sn_{0.08})O₃ lead-free ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**(2): 877–882.
- [104] FAN Z M, LIU X M, TAN X L. Large electrocaloric responses in [Bi_{1/2}(Na, K)_{1/2}]TiO₃-based ceramics with giant electrostrains. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**(5): 2088–2097.
- [105] RIEMER L M, LALITHA K V, JIANG X J, *et al.* Stress-induced phase transition in lead-free relaxor ferroelectric composites. *Acta Mater.*, 2017, **136**: 271–280.
- [106] CHAUHAN A, PATEL S, VAISH R. Enhanced electrocaloric effect in pre-stressed ferroelectric materials. *Energy Technol.*, 2015, **3**(2): 177–186.
- [107] CAO W P, LI W L, XU D, *et al.* Enhanced electrocaloric effect in lead-free NBT-based ceramics. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(7): 9273–9278.
- [108] CAO W P, LI W L, DAI X F, *et al.* Large electrocaloric response and high energy-storage properties over a broad temperature range in lead-free NBT-ST ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**(3): 593–600.
- [109] PONOMAREVA I, LISENKOV S. Bridging the macroscopic and atomistic descriptions of the electrocaloric effect. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**(16): 167604–1–5.
- [110] ZANNEN M, LAHMAR A, KUTNJAK Z, *et al.* Electrocaloric effect and energy storage in lead free Gd_{0.02}Na_{0.5}Bi_{0.48}TiO₃ ceramic. *Solid State Sci.*, 2017, **66**: 31–37.
- [111] LUO L H, JIANG X J, ZHANG Y Y, *et al.* Electrocaloric effect and pyroelectric energy harvesting of (0.94-x)Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO_{3-x}SrTiO₃ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**(8): 2803–2812.
- [112] LE GOUPIL F, BENNETT J, AXELSSON A K, *et al.* Electrocaloric enhancement near the morphotropic phase boundary in lead-free NBT-KBT ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **107**(17): 172903–1–4.
- [113] LE GOUPIL F, ALFORD N M. Upper limit of the electrocaloric peak in lead-free ferroelectric relaxor ceramics. *APL Mater.*, 2016, **4**(6): 064104–1–6.
- [114] LE GOUPIL F, MCKINNON R, KOVAL V, *et al.* Tuning the electrocaloric enhancement near the morphotropic phase boundary in lead-free ceramics. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 28251–1–6.
- [115] WEYLAND F, ACOSTA M, KORUZA J, *et al.* Criticality: concept to enhance the piezoelectric and electrocaloric properties of ferroelectrics. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**(40): 7326–7333.
- [116] LI F, CHEN G R, LIU X, *et al.* Phase-composition and temperature dependence of electrocaloric effect in lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-(Sr_{0.7}Bi_{0.2}□_{0.1})TiO₃ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**(15): 4732–4740.
- [117] LI J L, ZHAO X B, XU Z, *et al.* Electrocaloric effect in lead-free relaxor (1-x)(Sr_{0.7}Bi_{0.2})TiO_{3+x}(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ material system. *Mater. Lett.*, 2017, **187**: 68–71.
- [118] LI Q, WANG J, MA L T, *et al.* Large electrocaloric effect in (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ferroelectric ceramics by La₂O₃ addition. *Mater. Res. Bull.*, 2016, **74**: 57–61.
- [119] TUNKASIRI T, RUJIANAGUL G. Dielectric strength of fine grained barium titanate ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15**(20): 1767–1769.
- [120] DU H L, YANG Z T, GAO F, *et al.* Lead-free nonlinear dielectric ceramics for energy storage application: current status and challenges. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(10): 1046–1058.
- [121] ROŽIČ B, KORUZA J, KUTNJAK Z, *et al.* The electrocaloric effect in lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ ceramics. *Ferroelectrics*, 2013, **446**(1): 39–45.
- [122] KORUZA J, ROŽIČ B, CORDOYIANNIS G, *et al.* Large electrocaloric effect in lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**(20): 202905–1–4.
- [123] GUPTA A, KUMAR R, SINGH S. Coexistence of negative and positive electrocaloric effect in lead-free 0.9(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.1SrTiO₃ nanocrystalline ceramics. *Scripta Mater.*, 2018, **143**: 5–9.
- [124] KUMAR R, SINGH S. Enhanced electrocaloric effect in lead-free 0.9(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.1Sr(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O₃ ferroelectric nanocrystalline ceramics. *Alloys Compd.*, 2017, **723**: 589–594.
- [125] WANG X J, WU J G, DKHIL B, *et al.* Enhanced electrocaloric effect near polymorphic phase boundary in lead-free potassium sodium niobate ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **110**(6): 063904–1–5.
- [126] KUMAR R, SINGH S. Giant electrocaloric and energy storage performance of [(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃](1-x)-(LiSbO₃)_x nanocrystalline ceramics. *Sci. Rep.*, 2018, **8**(1): 3186–1–9.
- [127] LI F, LU B, ZHAI J W, *et al.* Enhanced piezoelectric properties and electrocaloric effect in novel lead-free (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃-La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, **101**(12): 5503–5513.
- [128] TAO H, YANG J L, LYU X, *et al.* Electrocaloric behavior and piezoelectric effect in relaxor NaNbO₃-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, **102**(5): 2578–2586.
- [129] YU Y, GAO F, WEYLAND F, *et al.* Significantly enhanced room temperature electrocaloric response with superior thermal stability in sodium niobate-based bulk ceramics. *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**(19): 11665–11672.
- [130] AXELSSON A K, LE GOUPIL F, VALANT M, *et al.* Electrocaloric effect in lead-free Aurivillius relaxor ferroelectric ceramics. *Acta Mater.*, 2017, **124**: 120–126.